

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉVOLUTION GÉOCHIMIQUE DE L'EAU INTERSTITIELLE D'UNE ARGILE DE LA MER
DE CHAMPLAIN

FRANÇOIS RÉGINENSI
DÉPARTEMENT DES GÉNIES CIVIL, GÉOLOGIQUE ET DES MINES
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE MINÉRAL)
DÉCEMBRE 2009

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

ÉVOLUTION GÉOCHIMIQUE DE L'EAU INTERSTITIELLE D'UNE ARGILE DE LA MER
DE CHAMPLAIN

présenté par : RÉGINENSI François

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. COMEAU Yves, Ph.D., président

M. CHAPUIS Robert.P., D.Sc.A., membre et directeur de recherche

M. ZAGURY Gérald, Ph.D., membre et codirecteur de recherche

Mme MULLIGAN Catherine, Ph.D., membre

REMERCIEMENTS

Tout d'abord je tiens à remercier le Québec pour la chaleur de son accueil. C'est dans un tel contexte que j'ai pu m'épanouir en tant qu'étudiant mais aussi en tant qu'individu.

Je tiens naturellement mais non par pur formalisme à remercier mon directeur de recherche, le Pr. Robert P. Chapuis, pour son inébranlable disponibilité, son sens de l'humour, de l'écoute et du calcul mental, son calme, sa philosophie et, bien sûr, ses anecdotes fort à propos.

Je remercie BFI pour le co-financement de ce projet et le Pr. Gérald J. Zagury pour sa co-tutelle.

Un remerciement privilégié à François Duhaime, ami, collègue et éminent chercheur, pour avoir été un brillant ami, collègue et éminent chercheur. Ses remarques, suggestions, explications souvent même, auront ponctué mon parcours d'utiles rebondissements. Merci également à Mehdi Benabdallah pour les discussions éclairées sur des problèmes existentiels de diffusion et autres, son partage de connaissances et sa confiance.

Je remercie toute l'équipe du laboratoire d'hydrogéologie et environnement minier, étudiants, professeurs, chercheurs, techniciens et personnel administratif pour leur bonne humeur générale et leur serviabilité.

Un grand merci à Manon Leduc, technicienne avisée, pour sa sympathie et son aide.

Je remercie également les Prs. Catherine Mulligan et Yves Comeau pour avoir accepté de constituer le jury d'évaluation du présent mémoire.

Je tiens ensuite à remercier, un rictus irrépressible au coin des lèvres, tous les coloc' passés et présents des 7129 et 4536 pour leur infatigable enthousiasme, leur joie de vivre, leur chambre, leur énergie et leur considération.

Je remercie Many Yem pour avoir su égayer et divertir mes dernières journées de rédaction.

Enfin je remercie ma famille parce que c'est l'occasion de le faire!

RÉSUMÉ

Ce mémoire s'inscrit dans un vaste projet de caractérisation des conditions géotechniques, hydrogéologiques et hydrogéochimiques des argiles de la mer de Champlain qui constituent une grande partie des dépôts meubles superficiels des Basses Terres de la vallée du Saint Laurent.

Les travaux consistent essentiellement en une caractérisation des argiles ainsi qu'une étude géochimique des éléments majeurs des eaux souterraines de ce système aquitard.

Les principaux objectifs de cette maîtrise étaient d'identifier les processus majeurs contrôlant la chimie de l'eau interstitielle et son évolution dans le temps, ainsi que de développer un modèle simple de cette évolution hydrogéochimique.

Au total, neuf forages ont été effectués dans le but de prélever des carottes d'argile en vue d'investigations au laboratoire.

En premier lieu une caractérisation physico-chimique des argiles a été entreprise : analyse minéralogique semi-quantitative par diffraction des rayons X, détermination de la CEC, de la surface spécifique ainsi que de la perte au feu, les données géotechniques étant par ailleurs déjà disponibles.

Un total de 74 extractions d'eau à basses pressions a été réalisée pour déterminer l'hydrogéochimie à chaque site sur toute l'épaisseur de la couche. L'eau ainsi extraite a été analysée pour les éléments majeurs à savoir : Na, K, Ca, Mg, Cl, HCO_3 et SO_4 ainsi que pour le pH et les éléments traces Al et Si pour quelques échantillons.

Une méthode d'extraction à haute pression a été mise au point dans le but de s'enquérir de l'influence de la pression d'extraction sur la qualité chimique de l'eau extraite. Celle-ci a montré une augmentation générale des concentrations en ions Na, K, Ca, Mg et HCO_3 , une constance de la concentration en Cl^- et dans une certaine mesure, du pH. Le sulfate quant à lui se comporte de façon anarchique.

Un essai de lessivage au laboratoire a été conçu afin de simuler le lessivage de l'argile *in situ* sur une période de temps beaucoup plus courte. L'eau recueillie à la sortie du dispositif a été analysée pour les mêmes paramètres. Cet essai a permis de mieux contraindre les processus influençant l'évolution géochimique de l'eau interstitielle en mettant notamment en évidence une

importante production de bicarbonate possiblement due à l'activité microbienne et en particulier à la réduction des sulfates.

Les extractions à basses pressions, dont la procédure a été validée par un contrôle qualité, ont permis d'obtenir des profils de concentration des ions en fonction de la profondeur. L'analyse de ces profils combinée à une modélisation géochimique du lessivage de l'argile au laboratoire et *in situ* a dévoilé un contrôle de la chimie de l'eau par les phénomènes d'advection et de diffusion couplés à une éventuelle réduction bactérienne des sulfates ainsi qu'à la dissolution des carbonates, lorsque l'eau devient suffisamment diluée. Les échanges ioniques entre cations divalents et monovalents paraissent également jouer un rôle, tandis que la dissolution/précipitation des phases silicatées ne semble pas avoir d'influence significative.

ABSTRACT

This thesis belongs to a big characterisation project of the geotechnical, hydrogeological and hydrogeochemical conditions of the Champlain sea clays which represent most of the surficial sediment deposits of the Saint-Lawrence Lowland.

This work consists in a geochemical study of the aquitard ground water major ions.

The main objectives of this project were to identify the most important processes controlling the pore water chemistry and its evolution through the time, and to develop a simple model of this hydrogeochemical evolution.

Nine boreholes were drilled in order to take clay core samples for laboratory investigations.

Firstly, a physico-chemical characterization of the clay was conducted: mineralogical analysis with X-ray diffraction, determination of the CEC, the specific area and the loss on ignition. The geotechnical properties were already available.

Water extractions were conducted (74 in total) for each site on the whole thickness of the clay deposit. The water was analysed for the following major elements: Na, K, Ca, Mg, Cl, HCO_3 and SO_4 . For some sample, the pH was also measured and trace elements Al and Si were analysed.

A high pressure extraction method was developed in order to evaluate the influence of the extraction pressure on the extracted water chemistry.

This extraction procedure showed a global increase of the concentration of the ions Na, K, Ca, Mg and HCO_3 . The concentration of Cl and the pH stayed approximately constant while sulphate concentration didn't show any particular trend.

A laboratory test method was designed for the simulation of the *in situ* leaching of the clay, on a much smaller time scale. The collected water was analysed for the same parameters. This experiment allowed to better understand the processes controlling the pore water geochemical evolution and underlined the important production of bicarbonate, which are probably due to microbial activity and in particular to the bacterial reduction of sulphate.

The low pressure extraction method was validated with some quality control tests and provided the porewater geochemical profiles as a function of depth. The analysis of these data integrated with a geochemical modelling of the clay leaching in laboratory and *in situ* show a control of the

water chemistry by the advection/diffusion phenomena coupled with the production of bicarbonate probably due to sulphate reduction and carbonates dissolution when the water becomes sufficiently diluted. Ionic exchanges between divalent and monovalent cations also seem to be important while the dissolution/precipitation of silicates does not seem to have any significant influence.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	III
RÉSUMÉ.....	IV
ABSTRACT	VI
TABLE DES MATIÈRES	VIII
LISTE DES TABLEAUX.....	XI
LISTE DES FIGURES.....	XII
LISTE DES ANNEXES.....	XIV
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 1. ÉTAT DE L'ART.....	3
1.1 ORIGINE DES ARGILES CHAMPLAIN	3
1.2 PALÉOENVIRONNEMENTS DE LA MER DE CHAMPLAIN	8
1.3 CARACTÉRISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES ARGILES CHAMPLAIN	11
1.3.1 Minéralogie	11
1.3.2 Matière organique	12
1.3.3 Stratigraphie succincte	12
1.3.4 Géochimie de l'eau interstitielle	12
1.3.5 Évolution géochimique de l'eau interstitielle.....	16
1.3.5.1 L'advection (Domenico & Schwartz, 1998)	16
1.3.5.2 La dispersion (Domenico & Schwartz, 1998).....	17
1.3.6 Méthodes d'extraction de l'eau interstitielle	20
1.3.6.1 Les méthodes.....	20
1.3.6.2 Influence de la pression d'extraction sur la chimie de l'eau extraite par la méthode de compaction.....	22

CHAPITRE 2. MÉTHODOLOGIE	23
2.1 LOCALISATION DU SITE D'ÉTUDE.....	24
2.2 DÉTUBAGE ET CONSERVATION DE L'ARGILE	24
2.3 CARACTÉRISATION PHYSICO-CHIMIQUE	25
2.3.1. Quelques propriétés géotechniques	25
2.3.2 Minéralogie des argiles	26
2.3.3 Minéralogie du roc	27
2.3.4 Perte au feu.....	27
2.3.5 Surface spécifique	29
2.3.6 Capacité d'échange cationique.....	30
2.3 EXTRACTION DE L'EAU INTERSTITIELLE	32
2.3.1 Extraction à basses pressions	32
2.3.1.1 Procédure d'extraction	32
2.3.1.2 Contrôle qualité.....	32
2.3.2 Extraction à hautes pressions	33
2.4 ESSAI DE LESSIVAGE.....	35
2.4.1 Montage.....	35
2.4.2 Problèmes rencontrés	36
2.4.2.1 Minimalisation des fuites	36
2.4.2.2 Panne du compresseur	39
2.4.3 Suivi de l'essai	40
CHAPITRE 3. RÉSULTATS	41
3.1 EXTRACTION À HAUTES PRESSIONS	41
3.1.1 Consolidation de l'échantillon	41
3.1.2 Influence de la pression d'extraction sur la chimie de l'eau extraite	42
3.1.3 Conclusion.....	49
3.2 EXTRACTION À BASSE PRESSION.....	50
3.2.1 Résultats	50
3.2.2 Discussion	53
3.3 ESSAI DE LESSIVAGE.....	61

3.3.1	Suivi de l'essai : résultats et interprétations	61
3.3.2	Extraction finale	67
CHAPITRE 4. MODÉLISATION.....		70
4.1	LE LOGICIEL	70
4.2	MODÉLISATION DE L'ESSAI DE LESSIVAGE	70
4.2.1	Modèle de base.....	70
4.2.2	Analyse de sensibilité.....	73
4.2.2.1	Interactions avec les phases minérales	73
4.2.2.2	Conductivité hydraulique de l'argile	77
4.2.2.3	Coefficients de diffusion des ions	79
4.2.2.4	Capacité d'échange cationique.....	79
4.3	MODÉLISATION DU LESSIVAGE IN SITU	80
4.4	DISCUSSION.....	85
CONCLUSION ET PERSPECTIVES		87
RÉFÉRENCES.....		91
ANNEXES.. ..		96

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 : Quelques propriétés géotechniques moyennes des argiles Champlain de la zone d'étude.	25
Tableau 2.2 : Analyses semi-quantitatives par diffractométrie des rayons X sur quelques échantillons d'argile.	26
Tableau 2.3 : Analyses semi-quantitatives par diffractométrie des rayons X sur quelques échantillons de roc.	27
Tableau 2.4 : Pertes au feu à 440°C mesurées sur quelques échantillons du forage 09R.	29
Tableau 2.5 : CEC de quelques matériaux. Tiré de Langmuir (1997)	31
Tableau 2.6 : CEC obtenues sur quelques échantillons.	31
Tableau 3.1 : Composition chimique moyenne de l'eau de mer actuelle (1) (d'après Libes 1992) et d'une eau de mer d'une salinité de 27‰ (2).	55
Tableau 3.2 : Concentrations initiales (mg/L) des échantillons utilisés pour les essais de lessivage.	62
Tableau 3.3 : Concentrations dans le lixiviat en fin d'essai et dans l'eau interstitielle après extraction à basse pression.	68
Tableau 4.1 : Coefficients de diffusion globaux des ions majeurs utilisés pas PHREEQC.	72
Tableau 4.2 : Concentrations hypothétiques de l'eau interstitielle du roc avant le dépôt des argiles Champlain. Données adaptées des valeurs actuelles rencontrées dans un système aquifère non confiné proche de la zone de recharge (Cloutier 2004).	81

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1: Retrait glaciaire et épisodes lacustres et marins entre 14000 et 6000 BP dans l'Est du Canada. D'après Occhietti (1989).	5
Figure 1.2 : Extension maximale des eaux salées de la Mer de Champlain et du Golfe de Laflamme. D'après Occhietti (1989).	8
Figure 1.3 : Modèle hypothétique de répartition de la salinité au niveau du contact entre eaux marines et eaux de fonte glaciaire aux abords de la calotte (modifié d'après Wassenaar, Brand, & Terasmae (1988)).	10
Figure 1.4 : Carte du maximum de salinité dans les argiles Champlain en différentes localités. Sources : 1 : Torrance, J. K. (1988) , 2 : Lebuis & Rissman (1978), 3 : Lebuis & Rissman (1979).	15
Figure 1.5 : Réactions et processus géochimiques contrôlant la composition de l'eau dans un système aquifère régional. D'après Cloutier (2004).	20
Figure 2.1 : Carte géologique de l'épaisseur des dépôts et emplacement des sites de forage au niveau du site d'étude. Modifié d'après Dion (1978).	23
Figure 2.2 : Photographie du dispositif d'extraction de l'eau interstitielle à hautes pressions.	34
Figure 2.3 : Photographie du dispositif pour l'essai de lessivage	36
Figure 2.4 : Quantification des fuites résiduelles à la base, à la tête et au niveau de la cellule pour les trois essais de lessivage.	38
Figure 3.1 : Courbes de consolidation à basses pressions (essai oedométrique) et à hautes pressions sur deux échantillons possédant le même indice des vides initial.	42
Figure 3.2 : Évolution de la concentration des ions majeurs et du pH en fonction de la pression d'extraction.	43
Figure 3.3 : Facteur d'enrichissement de la solution extraite pour les différents cations entre le début et la fin de l'essai.	48
Figure 3.4 : Variation des concentrations en ions majeurs en fonction de la profondeur. Site 3. L'échelle horizontale à considérer pour Na, Cl et HCO ₃ est celle du bas.	51
Figure 3.5 : Carte des salinités maximales (mg/L) et des épaisseurs d'argile sur le site	52
Figure 3.6 : Profils de concentrations des ions normalisées à celles d'une eau de mer hypothétique d'une salinité de 27‰, en fonction de la profondeur. Site 3. L'échelle horizontale à considérer pour HCO ₃ est celle du bas.	56

Figure 3.7 : Photographie d'un échantillon provenant du site 2 à 13 m de profondeur après an de conservation à 4 °C, montrant la présumée auréole d'altération des sulfures.	1 57
Figure 3.9 : Concentrations normalisées en fonction du nombre de volumes de pores lessivés. L'échelle verticale à considérer pour HCO_3 est celle de droite.	63
Figure 3.10 : Observation au microscope optique de microorganismes présents dans l'eau de lessivage. Grossissement 400X.	66
Figure 3.11 : Conductivité hydraulique de l'argile en fonction du nombre de volume de pores lessivés. Essai 2.	67
Figure 3.12 : Profil de concentrations à l'intérieur de l'échantillon après lessivage de 1.4 Vp. Essai 3. Les valeurs à 16 cm correspondent en fait au dernier échantillon issu du lessivage. L'échelle à considérer pour HCO_3 est celle du bas.	69
Figure 4.1 : Modélisation de l'essai de lessivage avec les paramètres de l'essai 2.	71
Figure 4.2 : Diagramme de phases dans le système microcline/muscovite/kaolinite. La flèche montre l'évolution de la chimie de l'eau lors du lessivage.	74
Figure 4.3: Modélisation de l'essai de lessivage no2 considérant l'équilibre avec les phases minérales en présence : kaolinite, illite, chlorite, feldspath potassique, calcite, dolomite et albite.	75
Figure 4.4 : Modélisation de l'essai de lessivage avec les paramètres de l'essai 2 et équilibre avec les carbonates.	77
Figure 4.5: Modélisation de l'essai de lessivage avec une conductivité hydraulique..... a) de 8.3×10^{-9} m/s; b) de 8.3×10^{-11} m/s.	77
Figure 4.6 : Modélisation de l'essai de lessivage n°2 avec un nombre de site d'échange de 1 eq par cellule.	80
Figure 4.7 : Modélisation des profils de concentration dans l'argile <i>in situ</i> pour un lessivage équivalent à 1.5 Vp en 10000 ans.	82
Figure 4.8 : Modélisation des profils de concentration dans l'argile <i>in situ</i> pour une diffusion pure sur une période de 10000 ans. L'échelle horizontale à considérer pour HCO_3 est celle du bas.	83
Figure 4.9 : Modélisation des profils de concentrations dans l'argile <i>in situ</i> pour un lessivage équivalent à 3 Vp en 10000 ans. L'échelle horizontale à considérer pour HCO_3 est celle du bas.	85

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE A - Photographie d'un échantillon altéré après 12 mois au réfrigérateur.....	96
ANNEXE B - Diffractogrammes	98
ANNEXE C - Perte au feu à 550 °C de quelques échantillons d'argile	102
ANNEXE D - Surface spécifique de quelques échantillons d'argile	103
ANNEXE E - Protocole expérimentale pour la détermination de la CEC	104
ANNEXE F - L'eau interstitielle de l'argile sensible, extraction et analyses	105
ANNEXE G - Données géochimiques. Extraction à basses pressions	111
ANNEXE H - Algorithmes utilisés sous PHREEQC	123

INTRODUCTION

Généralités

Les argiles de la mer de Champlain constituent la majorité des dépôts superficiels que nous pouvons trouver au niveau des Basses Terres du Saint-Laurent, au Québec.

Ces argiles se sont déposées lors de l'épisode marin de la mer de Champlain il y a environ dix mille ans. L'eau interstitielle qu'elles contiennent actuellement présente encore la signature géochimique de cet épisode. Ainsi cette eau souterraine est généralement assez salée avec des profils de concentration croissants avec la profondeur.

D'un point de vue pratique ces argiles peuvent être utilisées pour leur propriété imperméable, dans des ouvrages étanches par exemple, comme barrière à la migration de contaminants.

Cependant bien que leur conductivité hydraulique soit faible, des mouvements d'eau et d'ions se produisent de manière non négligeable sur une échelle de temps suffisamment longue. Les conditions hydrogéochimiques qui y règnent sont ainsi en perpétuelle évolution depuis le retrait des eaux marines. Elles posent d'ailleurs des problèmes géotechniques du fait de leur nature fréquemment sensible c'est à dire, peu résistantes au cisaillement lorsque remaniées; or cette propriété est largement dépendante de la géochimie de l'eau interstitielle.

De plus ces argiles se sont déposées sur des sédiments paléozoïques -le roc- qui constituent un aquifère parfois exploité pour la ressource en eau dans la région de Montréal.

Il est donc important d'essayer de comprendre le fonctionnement d'un tel système, les processus en jeu ainsi que leurs implications afin, ultimement, de pouvoir en prédire l'évolution.

Évolution géochimique d'un fluide en milieu poreux

Dans un système donné constitué d'un fluide et de grains solides, la chimie du fluide est contrôlée d'une part par les réactions susceptibles de se produire entre celui-ci et les autres phases en présence, d'autre part par le mélange avec d'autres fluides et/ou la migration des solutés qu'ils contiennent.

- Réactions entre le fluide et les autres phases :

Sans rentrer dans le détail, il s'agit principalement de réactions d'équilibre avec les phases minérales, c'est-à-dire de réactions de dissolution et précipitation, ainsi que de phénomènes de sorption des espèces ioniques à la surface des minéraux qui conduisent notamment à des échanges, cationiques majoritairement.

- Transport de solutés :

Le transport des ions, molécules et particules solides dans un fluide s'effectue par le biais de deux phénomènes : le lessivage au sens strict ou éluviation, directement lié à l'advection, et la dispersion.

L'advection est le transport de la masse dû simplement à l'écoulement du fluide, dans notre cas l'eau, qui la contient. La vitesse et la direction du transport coïncident donc, en première approximation, avec celles du fluide.

La dispersion correspond au développement d'une zone de mélange entre deux fluides lorsqu'un fluide d'une composition donnée se retrouve en contact avec un autre fluide d'une composition différente, que ceux-ci soient en mouvement ou non.

Objectifs du mémoire

Dans la présente étude nous nous proposons d'étudier la géochimie de l'eau interstitielle d'une argile de la mer de Champlain provenant d'un site donné et d'essayer de comprendre les phénomènes géochimiques à l'origine de son évolution depuis le moment de son dépôt.

Nous procéderons pour cela en plusieurs étapes. Dans un premier temps nous ferons état des connaissances scientifiques actuelles sur la géochimie des argiles Champlain. Puis nous effectuerons une caractérisation de ces argiles et déterminerons la chimie de l'eau interstitielle qu'elles contiennent en utilisant une méthode d'extraction à basses pressions et une à hautes pressions. Ensuite nous simulerons au laboratoire le lessivage de l'argile à l'échelle de l'échantillon. Par « lessivage » nous entendons ici tous les processus géochimiques liés à la percolation d'eau douce dans l'argile. Enfin nous essaierons de développer un modèle numérique conforme aux résultats expérimentaux et ce, à l'échelle de l'échantillon comme à l'échelle du site.

CHAPITRE 1. ETAT DE L'ART

La géotechnique, la géologie et la géochimie des argiles Champlain sont des aspects largement documentés dans la littérature. Les études les plus anciennes remontent au 19^e siècle (Elson 1988). De nombreux travaux ont été entrepris dans les années 1970-1980 précédant un déclin relatif qui demeure aujourd'hui. Il reste que le nombre de documents s'intéressant aux sédiments et plus particulièrement aux argiles de la mer de Champlain est très important. L'objet n'est pas ici d'en faire une revue exhaustive mais d'essayer d'en dégager les idées majeures utiles à la présente étude. Nous nous intéresserons principalement aux caractéristiques physico-chimiques de ces argiles et plus particulièrement à la géochimie de l'eau interstitielle.

1.1 Origine des argiles Champlain

La géologie quaternaire du Canada et du Québec en particulier a été profondément marquée par les glaciations successives du dernier million d'années et notamment celle du Wisconsinien qui représente la dernière glaciation précédant l'ère interglaciaire que nous connaissons actuellement. Ainsi la majorité des dépôts meubles que nous pouvons observer sont d'origine glaciaire, fluvio-glaciaire, glacio-lacustre ou encore glacio-marine.

Ces dépôts nous permettent de retracer l'histoire géologique récente d'une région donnée en témoignant de la position des fronts glaciaires au cours du temps, de la formation de lacs proglaciaires ou encore d'épisodes marins.

La Mer de Champlain s'inscrit dans cette logique. Il s'agit d'une mer post-glaciaire formée lors de la transgression des eaux marines provenant du golfe du Saint Laurent suite au retrait de l'inlandsis Laurentidien à la fin du Wisconsinien supérieur (Parent et Occhietti 1988).

Les schémas de la figure 1.1 illustrent cette évolution et présentent la position du front glaciaire et la formation de mers et de lacs au sein d'un réseau hydrographique naissant, depuis le début du retrait de l'inlandsis.

Il y a environ 14000 BP (Before Present) (figure 1.1a), le front glaciaire se situe au sud des Grands Lacs actuels. La calotte commence à fondre et sa marge à retraiter. Deux lacs proglaciaires se développent, dont le lac Maumee. Pratiquement tout le drainage se fait vers le centre du continent, c'est à dire vers le Mississippi.

Vers 12500 BP (figure 1.1b), le front a retraité passablement vers le Nord mais recouvre encore l'actuelle vallée du Saint-Laurent. Plusieurs lacs se sont formés et le drainage se fait encore principalement vers le Sud.

Vers 12000 BP (figure 1.1c), le retrait de la glace continue et le drainage se fait toujours vers le Sud. A l'Ouest, un très grand lac s'établit : le lac Agassiz, aujourd'hui disparu. A l'est se dessinent les ancêtres des lacs Ontario et Érié.

Vers 11800 BP (figure 1.1d), le front de glace a retraité au Nord de l'actuelle vallée du Saint-Laurent. La dépression continentale due au poids de la calotte demeure là où la glace a disparue et se retrouve sous le niveau de la mer, permettant ainsi l'invasion par les eaux marines du golfe du Saint Laurent. C'est la naissance de la mer de Champlain. Pour la première fois le drainage se fait vers l'Est.

Vers 9000 BP (figure 1.1e), le front de glace a migré encore plus au Nord. Un bras de mer envahit la vallée du Saguenay et le Lac Saint-Jean; c'est la formation du golfe de Laflamme. Les Grands Lacs commencent à s'individualiser. Le soulèvement post glaciaire de la croûte continentale par isostasie provoque le retrait de la mer de Champlain.

Vers 8200 BP (figure 1.1f) s'est formé un grand lac aujourd'hui disparu : le lac Ojibway. Les lacs Houghton, Stanley et Chippawa préfigurent les Grands Lacs actuels. La mer de Champlain et le golfe de Laflamme ont pratiquement disparu. Il ne reste alors qu'un cours d'eau qui assure le drainage vers l'Est, le fleuve Saint-Laurent, avec l'ancêtre du Lac Saint-Pierre : le lac Lampsilis. Le lac Agassiz s'est asséché.

Vers 7800 BP (figure 1.1g), l'eau marine envahit au Nord une dépression sous le niveau de la mer pour former ce qu'on a appelé la mer de Tyrrell qui précède à la baie d'Hudson.

Vers 6000 BP (figure 1.1h) la glace a retraité loin vers le Nord.

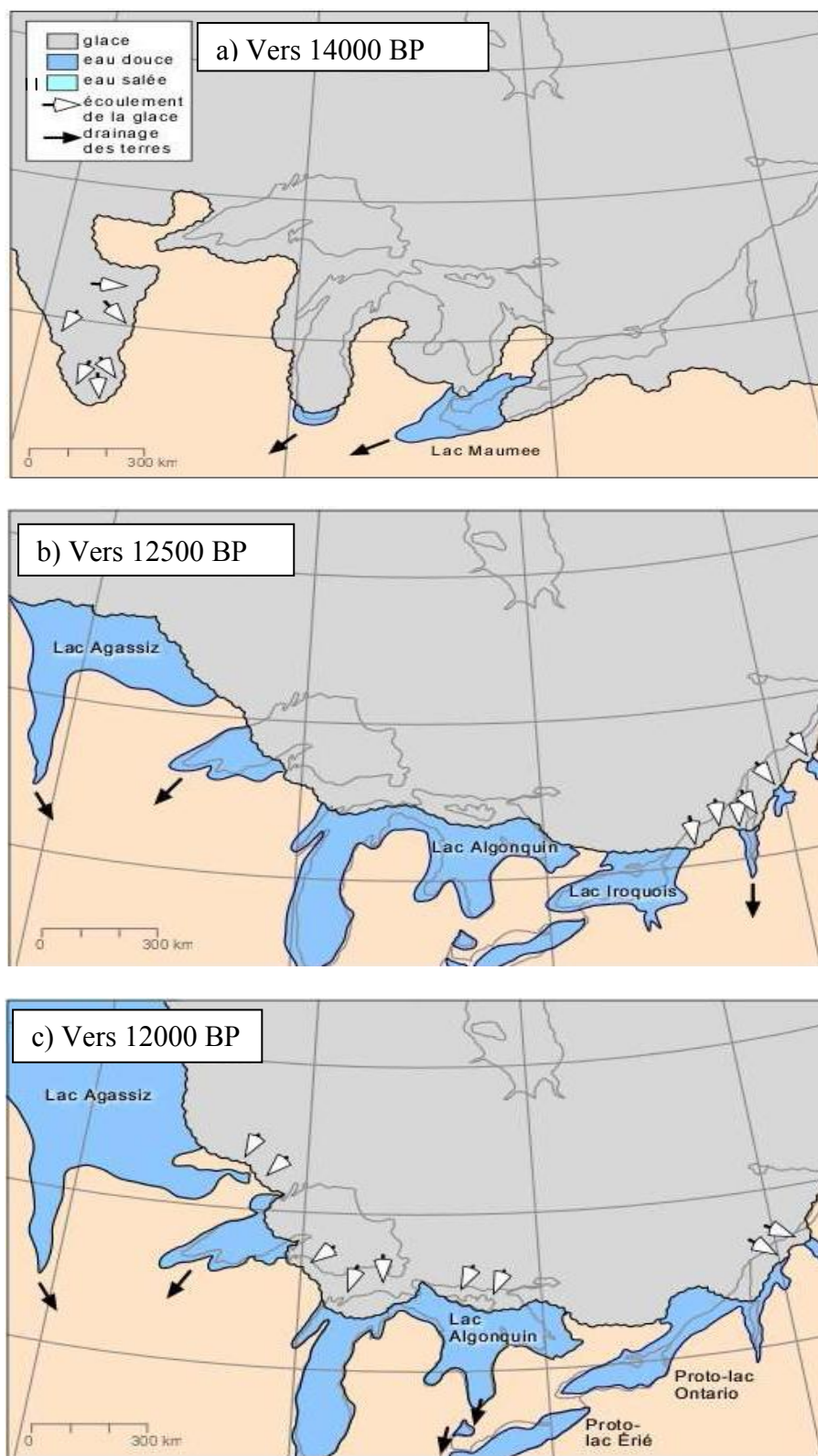


Figure 1.1: Retrait glaciaire et épisodes lacustres et marins entre 14000 et 6000 BP dans l'Est du Canada. D'après Occhietti (1989).

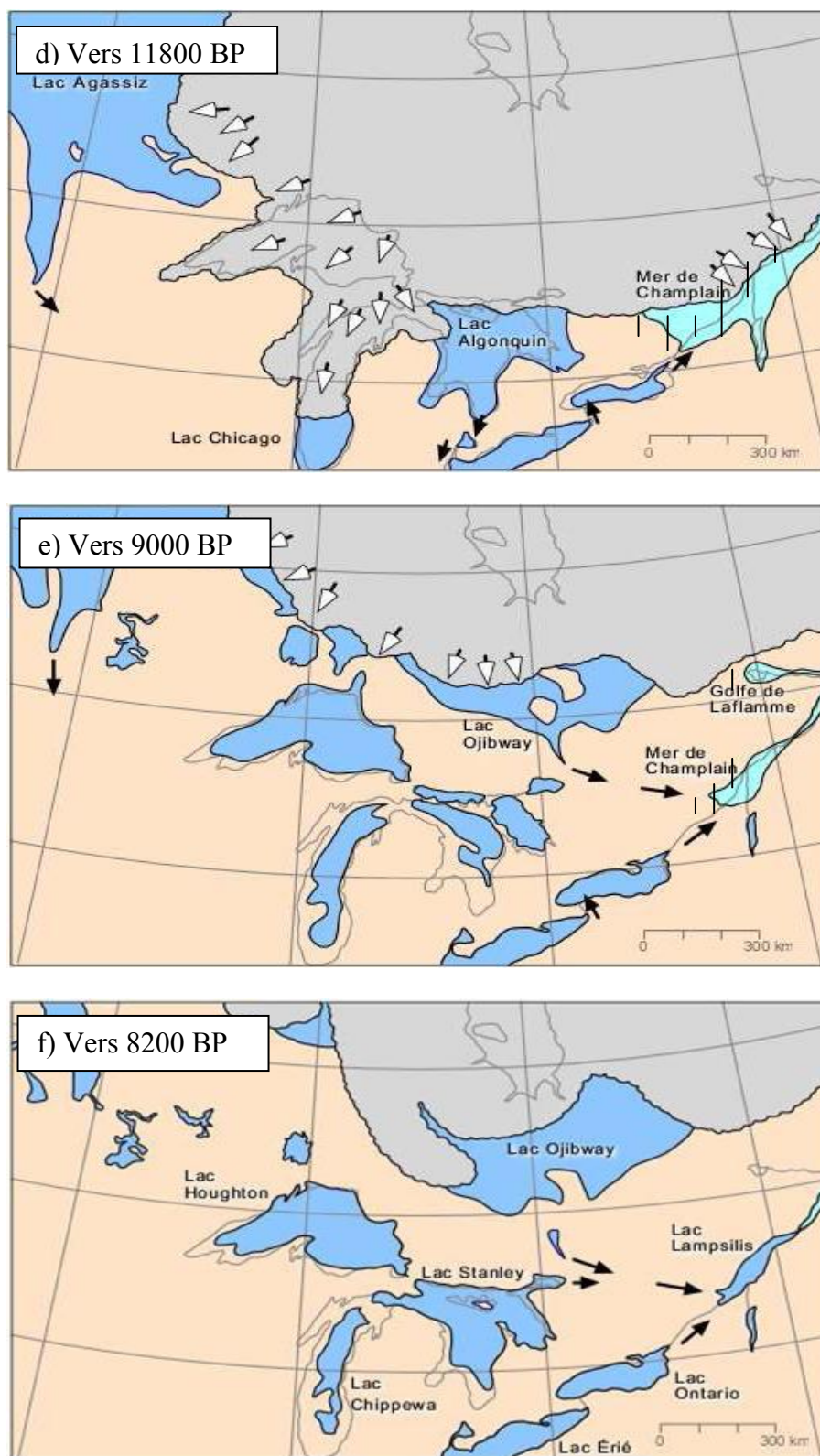


Figure 1.1 (suite) : Retrait glaciaire et épisodes lacustres et marins entre 14000 et 6000 BP dans l'Est du Canada. D'après Occhietti (1989).

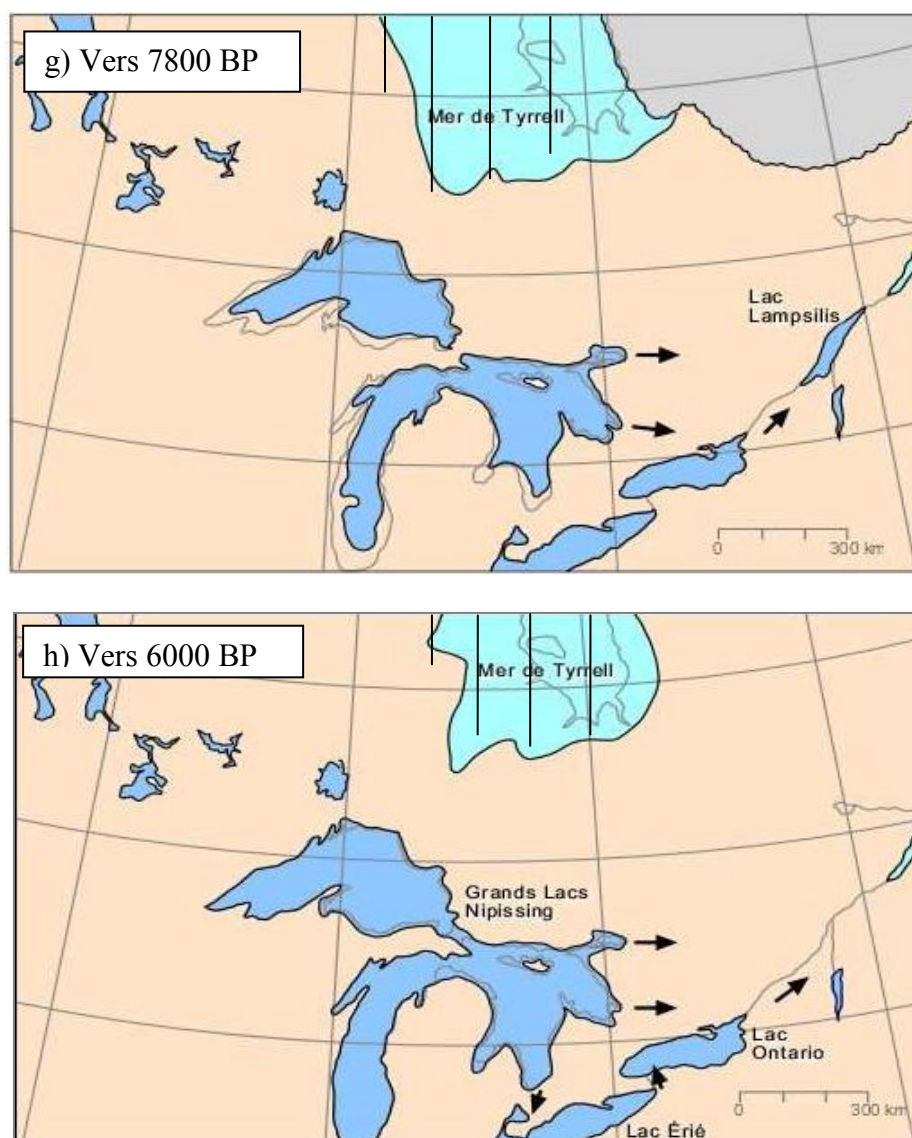


Figure 1 .1 (suite et fin): Retrait glaciaire et épisodes lacustres et marins entre 14000 et 6000 BP dans l'Est du Canada. D'après Occhietti (1989).

L'épisode de la mer de Champlain a donc débuté il y a environ 12000 ans pour se terminer il y a environ 9000 ans. Les dates ne sont pas établies avec exactitude compte tenu d'incertitudes de quelques centaines d'années sur les datations isotopiques (Hillaire-Marcel 1988). A son maximum elle occupait une zone qui correspond grossièrement aux actuelles vallées du Saint Laurent et de l'Outaouais (figure 1.2); le Golfe de Laflamme représentant l'actuelle région du Lac Saint Jean et de la vallée du Saguenay.

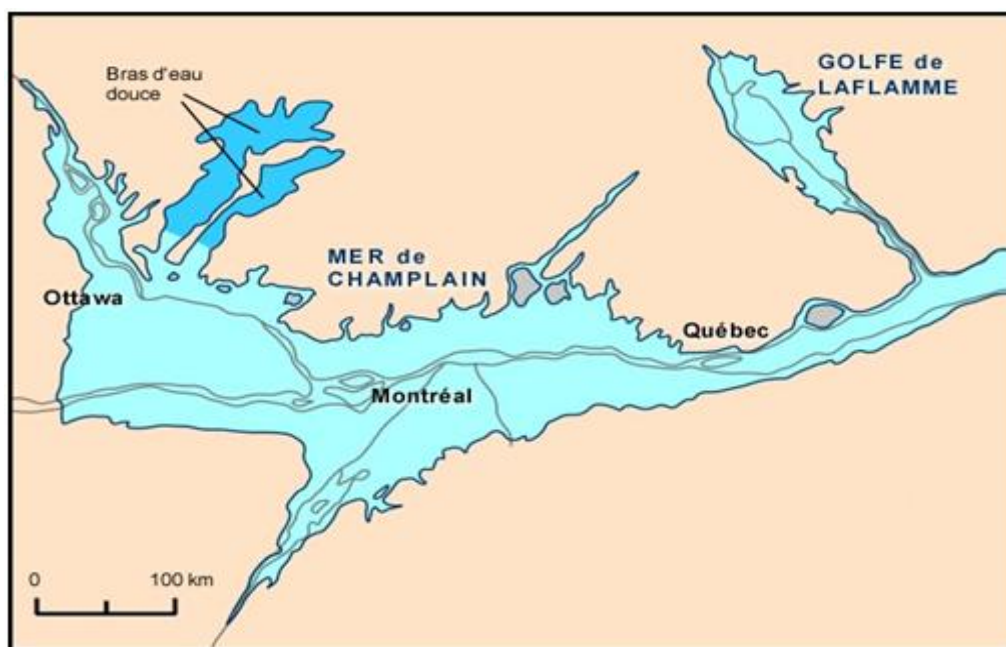


Figure 1.2 : Extension maximale des eaux salées de la Mer de Champlain et du Golfe de Laflamme. D'après Occhietti (1989).

La mer de Champlain était une mer intérieure moyennement profonde et peu agitée. C'est dans un tel contexte qu'ont pu se déposer d'épais sédiments argileux : les argiles de la mer de Champlain, plus communément appelées argiles Champlain ou parfois aussi argiles à Léda.

Les dépôts peuvent atteindre une épaisseur d'une centaine de mètres (Leroueil et al. 1983) au centre du bassin.

1.2 Paléoenvironnements de la mer de Champlain

L'étude des sédiments et de la faune qu'ils contiennent a permis de retracer de manière assez fiable l'évolution de la mer de Champlain et les paléoenvironnements qui lui sont associés. Le premier scénario complet a été proposé par Gadd, McDonald, & Shilts (1972). On s'accorde aujourd'hui pour distinguer trois phases qui correspondent chronologiquement à une phase précoce de transition entre un environnement glaciaire et un environnement marin, une phase d'inondation marine et une phase de régression marine. Dans le détail cependant, de nombreuses incertitudes persistent, notamment au niveau des dates, de la façon dont la transgression s'est opérée ou encore au niveau des paléosalinités.

Elson (1969), se basant sur une étude macrofaunique, nomme les trois phases respectivement phase de transition, phase *hiatella arctica* et phase *mya arenaria* (en référence aux mollusques éponymes).

Cronin (1977) se basant sur l'abondance et la diversité des ostracodes et foraminifères tente de reconstituer la paléosalinité. Il suggère que celle-ci devait être très faible durant la phase de transition mais également très variable à en juger par la cohabitation d'espèces marines et d'eau douce. Il propose une paléosalinité de 18 à 35 ‰ pour la phase *hiatella* et de 3 à 18 ‰ pour la phase *mya* en s'appuyant sur les seuils de tolérance des espèces à la salinité. Il constate également que les assemblages fauniques témoignent d'une augmentation de la température avec le temps. Toutes ces observations confirment donc qu'il existe des variations importantes des conditions environnementales sur une période de temps assez réduite. De plus la diversité des foraminifères et ostracodes semble plus importante au centre du bassin qu'au niveau des marges ce qui suggère une paléosalinité plus élevée. Il existerait donc également des variations au sein du bassin pour une même époque donnée.

Hillaire-Marcel (1988) étudie la composition isotopique des coquilles de mollusques afin d'en déduire la paléosalinité de l'environnement dans lequel ils ont vécu. En effet la mer de Champlain étant approvisionnée d'un côté par des apports continentaux d'eaux météoriques et d'eaux de fonte, et d'autre part par des apports marins de l'Atlantique, la signature isotopique de ses eaux devrait permettre de déterminer les proportions de ces apports pour peu que l'on connaisse leur propre signature. Il montre ainsi qu'il existe des gradients horizontaux de salinité (dus au contact de la mer avec la calotte sur la marge nord du bassin) mais également verticaux (il existe en effet une zonation bathymétrique de la faune). Ce gradient vertical est d'ailleurs ascendant, c'est-à-dire que la salinité était plus forte en profondeur, phénomène par ailleurs logique (puisque la densité augmente avec la salinité) et observé de nos jours en différentes localités (golfe du Saint Laurent notamment) et à plus forte raison dans les environnements transitionnels (fjords). Ce phénomène aurait selon lui conduit à conserver en profondeur des salinités aussi élevées que 27 ‰ même durant la phase tardive. Notons dès maintenant l'importance de cette information pour la présente étude, car c'est l'eau profonde qui est emprisonnée dans les sédiments lors de leur dépôt.

Wassenaar et al. (1988) aboutissent à peu près aux mêmes conclusions. Ils proposent aussi un modèle simple présenté figure 1.3 pour illustrer les forts gradients de salinité au niveau du contact entre la mer et l'inlandsis laurentidien.

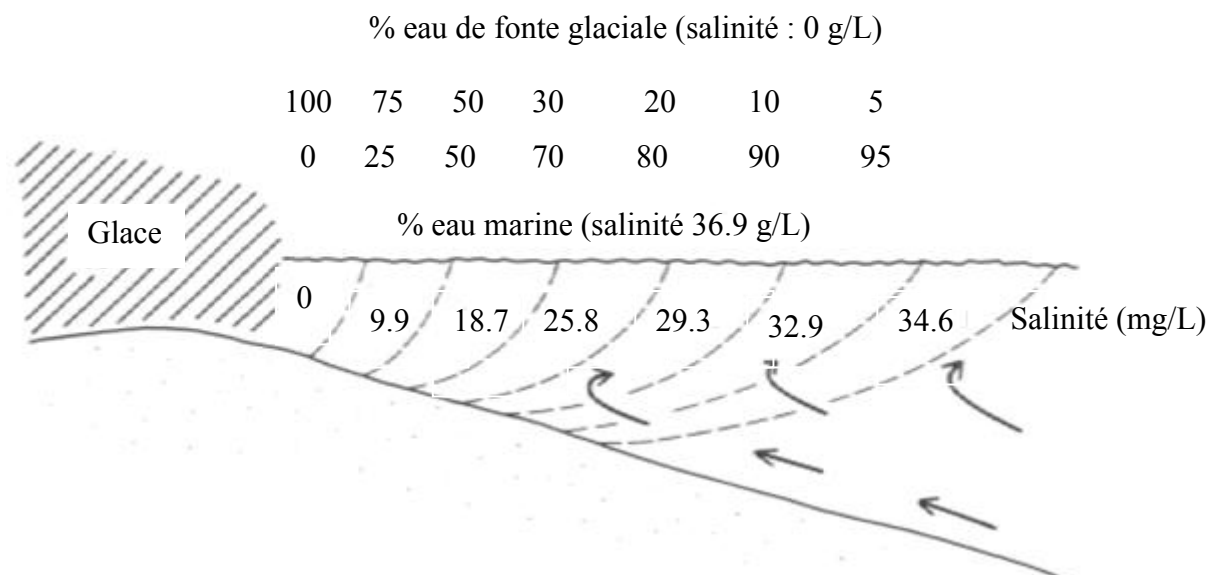


Figure 1.3 : Modèle hypothétique de répartition de la salinité au niveau du contact entre eaux marines et eaux de fonte glaciale aux abords de la calotte (modifié d'après Wassenaar et al. (1988)).

En ce qui concerne la manière dont s'est opéré le cycle de transgression/régression, un scénario assez solide est celui de Parent & Occhietti (1988). Selon leur étude « La phase I de la mer de Champlain (phase de Charlesbourg) débute dans la région de Québec vers 12.4 ka. Elle représente le prolongement de la Mer de Goldthwait entre l'inlandsis laurentidien et les glaces résiduelles appalachiennes. Plus au Sud et approximativement en même temps, le retrait glaciaire vers le NNO sur les plateaux et le piémont appalachiens est marqué par des moraines et [des] lacs proglaciaires. » Des dépôts lacustres d'eau douce (varvés) sont donc observables en différentes localités. Cependant ceux-ci sont beaucoup plus réduits que les dépôts marins.

« L'invasion du bassin principal (phase II de la Mer de Champlain) débute vers 12 ka. Le remplacement du Lac Candonna par la mer provoque une chute d'environ 60 m du niveau du plan d'eau. La phase III de la mer de Champlain commence (...) vers 10.8 ka ; les eaux marines pénètrent dans les vallées des Laurentides et sont coalescentes à des bassins paramarins saumâtres ou non salés. » Le retrait de la mer en réponse au soulèvement isostatique post-

glaciaire de la croûte continentale est diachronique. Il se produit vers 10 ka dans la région d'Ottawa et 9.3 ka dans la région de Québec.

1.3 Caractéristiques physico-chimiques des argiles Champlain

1.3.1 Minéralogie

Les argiles Champlain sont des argiles au sens géotechnique du terme mais contiennent en fait assez peu de minéraux argileux. Selon Locat, Lefebvre, & Ballivy (1984) « La composition minéralogique des sols étudiés est dominée, même dans leur fraction argileuse, par les minéraux felsiques (quartz, plagioclases, microcline et hornblende). Il s'agit en fait d'une « farine de roche », fruit de l'érosion des reliefs alentours, et sa minéralogie reflète celle des roches dont elle est issue. Deux sources extrêmes ont alimenté le bassin de la mer de Champlain : le bouclier canadien (source principale) et la chaîne des Appalaches. Une troisième source, de moindre contribution, est représentée par les roches sédimentaires d'âge paléozoïque qui constituent le roc sous-jacent.

Malgré une importante variabilité, des tendances générales se dégagent. On constate effectivement que les minéraux primaires, quartz, feldspaths et amphiboles dominent largement tandis que les phyllosilicates dépassent rarement 30%. Parmi eux l'illite est omniprésente, la chlorite est fréquente et de faibles quantités d'argiles gonflantes (vermiculite, smectite) et/ou interstratifiées ont été rapportées à de nombreuses occasions et sont probablement présentes partout mais en traces (Torrance 1988). Par ailleurs les résultats de Bentley & Smalley (1978) semblent montrer que la proportion en minéraux argileux augmente dans la fraction fine. Berry & Torrance (1998) ont quant à eux remarqué que la fraction de phyllosilicates diminue lorsque l'on se rapproche de la bordure du bouclier canadien.

La quantité de solides amorphes a longtemps été débattue mais les études les plus récentes suggèrent une proportion d'oxydes, amorphes ou non, inférieure à 2 % (Locat et al. 1984; Torrance 1995).

La présence de carbonates a souvent été observée et varie grandement selon la localisation et, vraisemblablement, la source à l'origine de l'apport sédimentaire. La plupart des carbonates sont probablement issus des roches paléozoïques (dont des calcaires et dolomies).

1.3.2 Matière organique

Ces argiles sont également connues pour être riches en matière organique. Lebuis et Rissman (1978) relèvent des valeurs d'environ 1% (pourcentage massique) à de nombreuses reprises et Torrance (1988) observe des valeurs légèrement supérieures. La présence de matière organique permet le développement d'une activité bactérienne sulfato-réductrice et méthanogène (Donovan et Lajoie 1979) utilisant les composés organiques comme substrats énergétiques.

1.3.3 Stratigraphie succincte

La stratigraphie des dépôts reflète naturellement l'évolution de l'environnement. Sans entrer dans le détail nous pouvons en résumer les grandes lignes. Les unités présentes sur le site de notre étude à Lachenaie sont, de la base au sommet (GSI Environment Inc. 2001) :

- Le socle rocheux constitué de schiste argileux correspondant au shale d'Utica du Paléozoïque.
- Le till de fond d'une épaisseur d'un ou deux mètres qui consiste en un diamicton gris constitué de silt sableux avec un peu de graviers et de blocs, ainsi que des traces d'argile.
- Les argiles de la mer de Champlain, argiles silteuses fossilifères grises à rougeâtres d'une épaisseur variable pouvant atteindre 30 mètres.
- Des dépôts sableux d'épaisseur variable et discontinue correspondant à des sables littoraux, des prodeltas ou des chenaux.
- Le sol végétal sur une trentaine de centimètres.

Même si ce n'est pas le cas ici, il est également possible d'observer, dans la région de Montréal, un dépôt varvé d'origine lacustre entre le till de fond et les argiles marines.

1.3.4 Géochimie de l'eau interstitielle

Si quasiment aucune étude systématique de la chimie de l'eau *in situ* n'a été rapportée (seul Woodley (1996) fait une étude de salinité *in situ*, mais sur un seul forage), les données de laboratoire sont en revanche très nombreuses. En effet les argiles Champlain faisant partie des argiles dites « sensibles » et leur sensibilité étant liée à la chimie de l'eau qu'elles contiennent, de nombreuses études s'y sont rapportées.

Il en ressort que la salinité de l'eau contenue dans les argiles est hautement variable. Des valeurs extrêmes de plus de 35 g/L à moins de 1 g/L ont été observées (Lebuis et Rissmann 1979; Torrance 1988). Il existe non seulement une variabilité avec la profondeur mais également selon la localité. Il est même impossible de dégager une tendance régionale tant deux sites voisins peuvent présenter de différences. La figure 1.4 illustre bien ce propos. Sur celle-ci sont rapportés les résultats de trois études importantes qui ont déterminé les profils de salinité dans les argiles Champlain en de nombreux endroits. Par souci de clarté, seules sont présentées ici les valeurs les plus élevées de chaque profil (qui correspondent aux échantillons profonds).

Étant donné que ces études ont été menées dans des zones où ont eu lieu des glissements de terrain il est logique que de nombreux sites présentent de faibles, voire très faibles salinités (le caractère sensible des argiles étant corrélé avec de faibles salinités). Nous pouvons cependant observer des salinités de plus de 20 g/L à plusieurs reprises tandis qu'en certains endroits comme à Yamaska apparaissent des valeurs aussi variables que 0.44 g/L, 9 g/L et 12 g/L sur trois sites pourtant voisins.

Au vu des faibles salinités observées systématiquement dans l'Ouest du bassin on pourrait également penser que les apports d'eau marine y étaient plus dilués qu'à l'Est, cependant Torrance (1988) souligne que la présence de coquilles d'animaux exclusivement marins révoque cette hypothèse.

Cette variabilité de salinité observée dans l'eau interstitielle des argiles Champlain reste donc mal comprise.

Carson (1981) quant à lui a étudié les variations locales de salinité et s'est aperçu que celle-ci est souvent plus forte quand le dépôt est épais.

Par ailleurs l'augmentation de la salinité avec la profondeur est généralement observée. Nous discuterons de ce phénomène plus en détail dans la section suivante. Certaines localités présentent cependant des profils légèrement différents avec une salinité qui augmente d'abord puis qui décroît légèrement plus en profondeur (Quigley et al. 1983; Torrance 1988).

Par salinité les auteurs entendent généralement « équivalent en NaCl ». Naturellement, cette salinité n'est pas due qu'aux ions Na^+ et Cl^- mais également aux ions majeurs les plus communs dans l'eau : Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , SO_4^{2-} et HCO_3^- (aux pH assez neutres).

Dans la littérature, les profils de salinité sont donc couramment associés à des profils d'ions majeurs même si cette investigation était moins aisée par le passé. Il en ressort que le cation dominant est généralement Na^+ sauf, dans certains cas, pour les très faibles profondeurs. L'anion dominant est généralement Cl^- en profondeur et HCO_3^- aux plus faibles profondeurs.

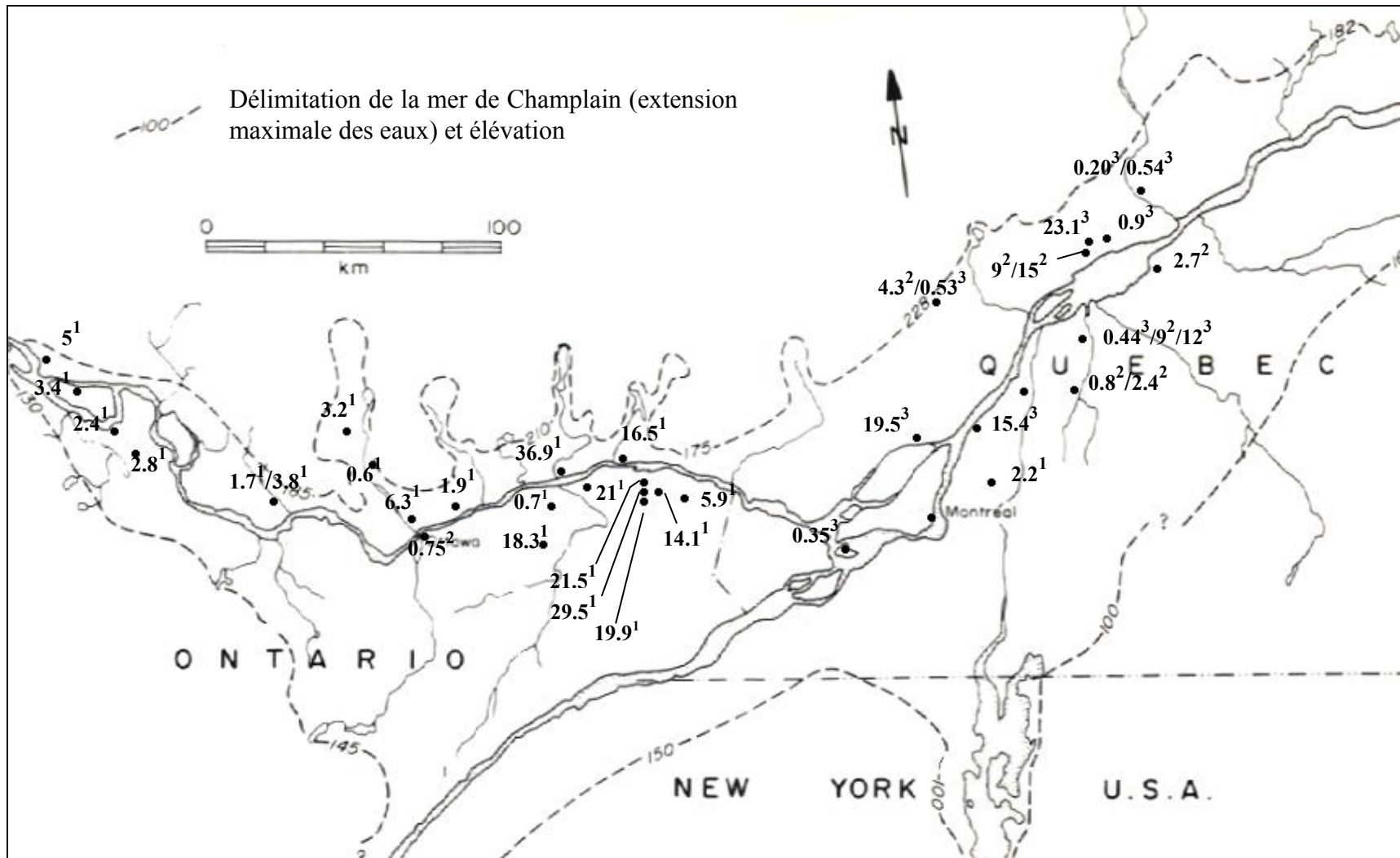


Figure 1.4 : Carte du maximum de salinité dans les argiles Champlain en différentes localités. Sources : 1 : Torrance (1988) , 2 : Lebuis et Rissman (1978), 3 : Lebuis et Rissman (1979).

1.3.5 Évolution géochimique de l'eau interstitielle

Comme nous l'avons vu précédemment, les argiles Champlain se sont déposées dans un environnement marin dont la salinité était importante, peut-être même assez proche de celle des océans actuels durant la phase *hiatella*. Nous avons également souligné que l'eau profonde est vraisemblablement restée assez salée même pendant les phases tardives. Or au moment de leur dépôt, les argiles emprisonnent cette eau, « fossilisant » ainsi sa salinité. Initialement la salinité de la couche au complet devait donc être élevée et relativement homogène avec éventuellement une diminution au niveau des horizons les plus superficiels.

Les profils actuels de salinité sont donc la conséquence d'une perte de salinité. Cette perte peut avoir été très importante notamment pour les sites qui possèdent actuellement des salinités inférieures à 1 g/L. L'origine d'un tel phénomène est, pour la plupart des auteurs, duales : l'advection et la dispersion. Voyons maintenant plus en détail la nature de ces phénomènes.

1.3.5.1 L'advection (Domenico et Schwartz 1998)

Ce phénomène est le processus de transport dominant dans la plupart des milieux poreux, mais il devient moins important quand le matériau est peu perméable, ce qui est typiquement notre cas. La compréhension du phénomène d'advection pour un système donné est directement liée à celle des conditions hydrogéologiques : la direction du transport est définie par celle des lignes de courant et un composé se déplaçant par advection dans un tube de courant demeure dans ce même tube, tandis que la dispersion conduirait au passage d'un tube à l'autre. La vitesse d'advection est donc définie par la vitesse de traceur v définie par la loi de Darcy :

$$v = - \frac{K}{n_e} \frac{\partial h}{\partial l}$$

où K est la conductivité hydraulique, n_e la porosité effective et $\left(\frac{\partial h}{\partial l}\right)$ le gradient hydraulique.

Néanmoins, il existe certaines situations où la vitesse d'advection et la vitesse moyenne de l'eau diffèrent. Les études de Corey et al. (1963) et Krupp et al. (1972) ont par exemple montré que les anions pouvaient migrer plus vite que l'eau dans laquelle ils se trouvent si les charges négatives localisées à la surface des argiles les forçaient à rester au centre des pores, là où la vitesse

d'écoulement est la plus forte. D'un autre côté, une diminution de la vitesse est possible quand le milieu prend les propriétés d'une membrane semi-perméable, ou plus simplement quand la taille des pores ne permet plus le passage de certains solutés. D'autres phénomènes tels les phénomènes de sorption peuvent également interférer.

Maintenant que nous avons défini le phénomène d'advection nous comprenons en quoi le lessivage y est directement lié. Celui-ci se produit lorsque de l'eau douce percole à travers un matériau; l'eau interstitielle initialement présente se déplace alors avec les sels dissous qu'elle contient pour laisser la place à l'eau douce. Ceci nécessite donc un écoulement de l'eau.

Bien entendu le lessivage est forcément accompagné d'un mélange de l'eau douce et de l'eau interstitielle salée par le phénomène de dispersion. Autrement dit le phénomène d'advection ne peut exister seul mais peut dans certains cas dominer.

1.3.5.2 La dispersion (Domenico et Schwartz 1998)

La dispersion résulte en fait de deux phénomènes : la diffusion et la dispersion mécanique.

La Diffusion : Raisonnons par analogie. De la même manière que la vitesse d'écoulement d'un fluide est proportionnelle au gradient de charge hydraulique selon la loi de Darcy, le flux chimique dû à la diffusion est proportionnel au gradient de concentration. Ce phénomène est décrit par la première loi de Fick qui s'exprime comme suit :

$$J = -D_d \text{grad}(C)$$

où J est le flux, $\text{grad}(C)$ le gradient de concentration et D_d le coefficient de diffusion.

La diffusion résulte du mouvement aléatoire des molécules dû à leur énergie cinétique d'origine thermique. En raison de l'espace dont ces molécules disposent, la diffusion est plus faible en milieu poreux que dans le liquide pur. Un coefficient de diffusion global D_d^* a donc été défini pour prendre en compte l'effet de la tortuosité.

La loi de Fick s'écrit alors :

$$J = -D_d^* n \text{grad}(C)$$

où n est la porosité. Cependant le coefficient de diffusion effectif $D_d' = n D_d^*$ lui est souvent préféré.

De nombreuses relations empiriques ont été développées pour estimer ces coefficients. Les valeurs du coefficient de diffusion dans l'eau à 25°C pour les ions les plus communs (excepté H^+) vont de 5×10^{-6} à $20 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, les valeurs les plus faibles étant associées aux ions possédant les plus fortes charges.

La dispersion mécanique : La dispersion mécanique est un processus de mélange dû à des variations locales de la vitesse d'écoulement. Il s'agit donc en fait d'un processus d'advection et non d'un phénomène chimique. Ces variations de vitesse peuvent être engendrées par de nombreux facteurs, le principal étant l'hétérogénéité et la variabilité de la conductivité hydraulique qui apparaît au sein d'un même matériau.

Définissons désormais le coefficient de dispersion hydrodynamique D qui est la somme du coefficient de diffusion global D_d^* et du coefficient de dispersion mécanique D' .

Un nombre spécifique, le nombre de Peclet NPE , a été développé pour estimer la contribution des transports advectif et diffusif dans la dispersion.

$$NPE = \frac{v d_m}{D_d}$$

où v est la vitesse de traceur, d_m la taille moyenne des grains et D_d le coefficient de diffusion.

On constate que $\frac{D_L}{D_d}$ (où D_L est le coefficient de dispersion longitudinale) est dépendant de NPE sauf pour des $NPE < 0.01$ ce qui indique alors que la diffusion prédomine.

Dans le cas des argiles Champlain pour lesquelles le gradient ainsi que la conductivité hydraulique sont très faibles cela est clairement le cas et le coefficient de dispersion hydrodynamique peut être assimilé au coefficient de diffusion global.

Actuellement nous ne savons pas dans quelles proportions sont impliqués les phénomènes d'advection et de diffusion pour la perte de salinité.

Torrance (1988) et Quigley et al. (1983) suggèrent pour expliquer les profils dont la salinité augmente puis diminue qu'il y a une diffusion vers le haut et vers le bas ainsi qu'une zone où l'advection prédomine en surface.

Certains auteurs arrivent à expliquer les profils en invoquant uniquement les phénomènes de diffusion. Quigley (1980) suggère que lessivage et diffusion jouent un rôle important mais ils

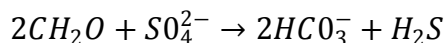
parviennent à modéliser des profils comparables aux résultats expérimentaux en considérant uniquement la diffusion avec un coefficient de diffusion pour NaCl de $2\text{e-}6 \text{ m}^2/\text{s}$. Desaulniers et Cherry (1988) obtiennent également les meilleurs modèles pour la diffusion seule avec des coefficients de diffusion effectifs légèrement inférieurs à ceux déterminés au laboratoire mais comparables à ceux de Quigley (1980) ($2\text{e-}6 \text{ m}^2/\text{s}$ pour Cl, Na, K et Mg). Cependant cela fonctionne car ils posent comme condition initiale une salinité homogène dans la couche d'argile égale à 12.3 g/L, valeur maximale observée en profondeur. Or s'il peut être vrai que la salinité soit homogène initialement, il est par contre plus douteux, au vu des considérations des sections 1.2 et 1.3.4, que celle-ci soit si faible. De plus cette valeur est inférieure à la salinité minimale que peut supporter *portlandia arctica* (13 g/L) et très inférieure à celle que peut supporter *Macoma calcarea* (18 g/L) qui sont pourtant largement représentés dans les argiles Champlain (Hillaire-Marcel 1988). Ainsi, si leur modèle prenait en compte une concentration initiale plus importante, il ne s'ajusterait plus aux valeurs observées sur le terrain à moins d'augmenter le coefficient de diffusion ou bien de considérer en plus l'advection.

L'hypothèse stipulant que l'advection n'est pas impliquée repose également sur le postulat qu'il existe un gradient critique en dessous duquel les mouvements d'advection deviennent impossibles (Desaulniers et Cherry 1988). Cependant des études plus récentes tendent à montrer que cette hypothèse est erronée (Mitchell et Soga 2005) et s'il est évident que la diffusion joue un rôle important il reste hasardeux de nier la contribution de l'advection.

1.3.5.3 Autres phénomènes

Outre les processus d'advection et de dispersion, d'autres phénomènes géochimiques apportent leur contribution à l'évolution d'une eau souterraine. Ceux-ci sont synthétisés au niveau du schéma de la figure 1.5. Il s'agit notamment des réactions chimiques qui ont lieu en solution aqueuse et des réactions physico-chimiques qui ont lieu entre les phases minérales et l'eau interstitielle.

Par ailleurs plusieurs études rapportent l'hypothèse que les argiles Champlain seraient l'hôte d'une importante activité bactérienne sulfato-réductrice (Desaulniers et Cherry 1988; Donovan et Lajoie 1979). Celle-ci consiste en la réduction des sulfates couplée à l'oxydation de la matière organique qui conduit à la production de bicarbonates selon l'équation (Widdel 1988) :



Où CH_2O représente une source simple de matière organique.

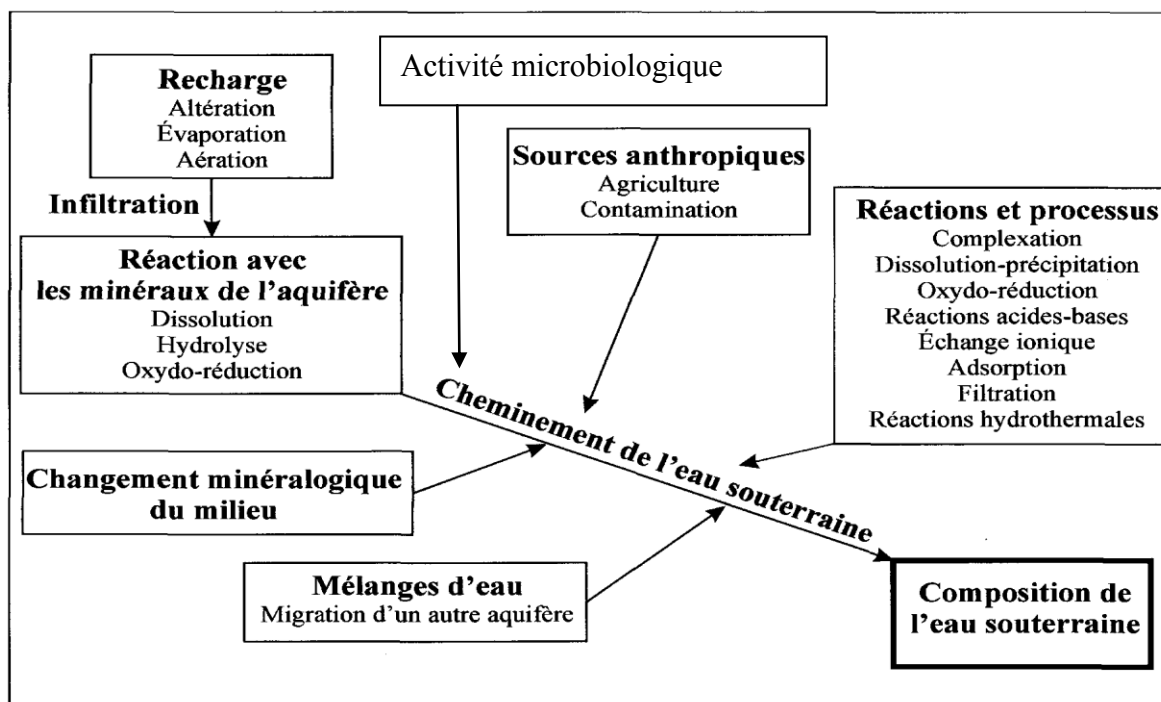


Figure 1.5 : Réactions et processus géochimiques contrôlant la composition de l'eau souterraine dans un système aquifère régional. D'après Cloutier (2004).

1.3.6 Méthodes d'extraction de l'eau interstitielle

Le développement de méthodes visant à extraire l'eau interstitielle d'un matériau en vue d'analyses chimiques a commencé au début du vingtième siècle. Il existe désormais plusieurs techniques d'extraction, que ce soit *in situ* ou au laboratoire.

Un rapport bien documenté de l'OCDE (Organisation for economic co-operation and development (2000) en collaboration avec la Nuclear Energy Agency fait état des procédures développées jusqu'alors, de leurs avantages et de leurs inconvénients. Seules sont rapportées ici les méthodes de laboratoire.

1.3.6.1 Les méthodes

La centrifugation : On distingue dépendamment de la vitesse de rotation la centrifugation à basse vitesse, à haute vitesse et l'ultracentrifugation. Cette méthode, très utilisée par le passé,

induit un certain nombre d'artefacts dus semble-t-il majoritairement au changement des conditions redox suite au prélèvement des échantillons sur le terrain pour leur manipulation au laboratoire qui signifie souvent passage d'un milieu anaérobie à un milieu aérobie. Mais ce problème est général pour toutes les méthodes de laboratoire.

La compaction : Cette méthode est largement utilisée pour l'extraction d'eau de matériaux de faible conductivité hydraulique. Quel que soit le dispositif utilisé, le principe est toujours le même : appliquer une contrainte sur l'échantillon de manière à provoquer une expulsion d'eau. Ce mécanisme est analogue à la consolidation naturelle des sédiments lors de la diagenèse, mais à une échelle de temps beaucoup plus réduite.

Lorsque l'échantillon est comprimé, son volume diminue en raison de trois phénomènes : la compression des grains solides, la compression de l'eau interstitielle et bien sûr l'expulsion de cette eau, ce dernier étant très largement dominant vu la faible compressibilité des grains et de l'eau.

Les pressions d'extraction utilisées sont très variables.

Un certain nombre d'artefacts est également associé à cette méthode. L'application de fortes pressions peut notamment conduire à une modification des équilibres physico-chimiques au sein de l'échantillon (voire la section suivante).

Le lessivage : Bien qu'utilisée de manière assez fréquente jusqu'aux années 1980, de nombreux travaux ont aujourd'hui montré que cette méthode est peu fiable. Il s'agit de lessiver l'échantillon avec un fluide (de l'eau ou un autre solvant). Deux manières peuvent être employées : soit le fluide lessivant est introduit pour faire office de piston et expulser l'eau de l'échantillon, soit l'échantillon est séché puis dispersé dans le solvant afin de récupérer les ions initialement présents dans l'eau interstitielle. Dans les deux cas les résultats ne présentent pas une bonne reproductibilité et sont influencés par différents facteurs tels la quantité de fluide et le temps de lessivage. Il apparaît que les interactions entre l'eau et les minéraux (adsorption, échanges cationiques) sont complexes et ne peuvent être négligées, rendant l'utilisation d'une méthode de lessivage douteuse voire caduque excepté peut-être pour les anions conservatifs tels Cl^- et Br^- .

La distillation : Il existe plusieurs techniques d'extraction basées sur le principe de la distillation. Ces techniques sont donc mises à l'œuvre uniquement pour l'étude des isotopes de la

molécule d'eau puisque les ions demeurent dans la matrice de l'échantillon. Nous ne nous étendrons donc pas plus sur ce sujet.

Autres méthodes : De manière ponctuelle, quelques autres méthodes innovatrices ont été développées. On peut citer la lyophilisation, le séchage aux micro-ondes ou encore la diffusion radiale. Il s'agit cependant de résultats isolés desquels il n'est pas possible d'émettre de conclusions quant à la fiabilité de la méthode.

1.3.6.2 Influence de la pression d'extraction sur la chimie de l'eau extraite par la méthode de compaction

Très tôt dans la littérature est apparue l'idée d'une possible influence de la pression d'extraction sur la qualité chimique de l'eau extraite. Dès le début du 20^{ème} siècle, Northrup (1918) pensait que de hautes pressions avaient un effet sur l'équilibre physico-chimique des matériaux étudiés. Par la suite, Kriukov et Komarova (1954) observèrent un changement de la chimie de l'eau interstitielle pour des pressions supérieures à 600 kg/cm² (~ 60 MPa). Une étude ultérieure (Kharaka et Berry 1973) révéla une augmentation du contenu total en ions avec la pression. Morgenstern & Balasubramonian (1980) constatèrent quant à eux une réduction du contenu total en cations pour une contrainte supérieure à 20.7 MPa. Entwisle & Reeder (1993) observèrent une diminution des espèces monovalentes mais une augmentation des bivalentes et trivalentes avec la pression. Une étude plus récente menée par Böttcher et al. (1997) et utilisant des pressions allant jusqu'à 110 MPa a montré une augmentation de la concentration des cations Si, Mn, Mg, Ca, K, Na, Al, Fe, Cd et Zn.

CHAPITRE 2. MÉTHODOLOGIE

2.1 Localisation du site

Les argiles étudiées se situent dans la propriété de BFI Canada inc. Et aux alentours à Lachenaie.

De 2006 à 2008 trois campagnes de forages ont été entreprises dans la zone d'étude pour un total de neuf sites de forage.

La figure 2.1 présente la carte géologique de la zone d'étude avec l'emplacement de ces sites.

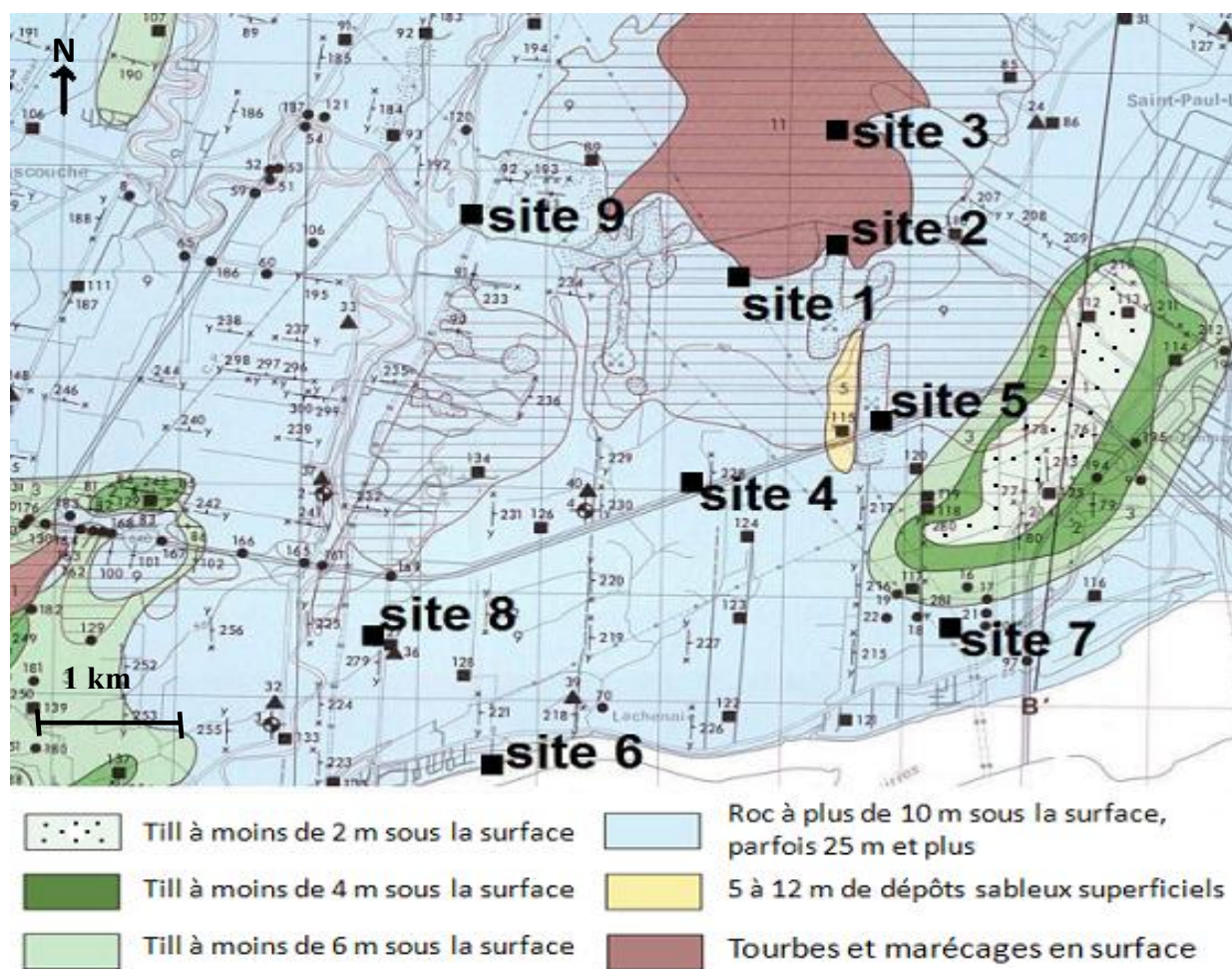


Figure 2.1 : Carte géologique de l'épaisseur des dépôts et emplacement des sites de forage au niveau du site d'étude. Modifié d'après Dion (1978).

Les tubes d'échantillonnage utilisés sont des tubes Shelby d'un diamètre intérieur de 6.9 cm.

L'ensemble des forages a permis l'acquisition de nombreux échantillons destinés à différents essais dans le cadre d'un vaste projet dont la présente étude fait partie.

Nous présentons ici la méthodologie adoptée pour extraire l'eau de l'argile à basses et à hautes pressions ainsi que pour les essais de lessivage. Comme la chimie de l'eau interstitielle et la migration des ions dépendent en partie des propriétés de l'argile, une caractérisation physico-chimique est également présentée.

2.2 Détubage et conservation de l'argile

Le phénomène de vieillissement des argiles au laboratoire étant un phénomène inévitable (Söderblom 1969), il importe néanmoins de s'assurer de la conservation optimale des échantillons. Pour ce faire ceux-ci ont été, immédiatement après leur détubage, enveloppés dans du papier cellophane puis paraffinés et enfin placés au réfrigérateur à une température de 4°C.

Malgré ces précautions, des signes d'altération se manifestent assez rapidement et peuvent devenir importants au bout de quelques mois. On constate notamment l'apparition de taches jaunâtres à rougeâtres ainsi que la disparition des traces noires associées à la matière organique (voir photographie en annexe A). Il est possible que ce phénomène témoigne, au moins en partie, de l'oxydation de la matière organique due à l'activité microbologique.

Il est important de noter que les échantillons de la dernière campagne de forages (sites 7, 8 et 9) ont été utilisés rapidement après leur détubage (quelques jours à quelques semaines) et montraient peu ou pas de signes de vieillissement. Cependant même en seulement quelques semaines une activité microbologique peut se développer.

Les échantillons sont numérotés selon la logique suivante : les trois premiers caractères font référence au forage, par exemple 01R correspond au forage effectué jusqu'au roc au niveau du site 1, 02R au niveau du site 2 etc. Quand le « R » est remplacée par les lettres « AB » cela signifie que le forage n'atteint que le bas de la couche d'argile et pas le roc. Les chiffres suivants renseignent sur la profondeur de l'échantillon au niveau dudit forage, donc par rapport à la surface du sol; 552-577 signifie ainsi que l'échantillon provient d'une profondeur allant de 5.52 à 5.77 m.

2.3 Caractérisation physico-chimique

2.3.1 Quelques propriétés géotechniques

Le tableau 2.1 présente différentes propriétés géotechniques des argiles pour chacun des 9 sites d'étude. Pour une description plus détaillée, le lecteur est renvoyé à la thèse de Benabdallah (Benabdallah in press)

Tableau 2.1 : Quelques propriétés géotechniques moyennes des argiles Champlain de la zone d'étude. D_r : densité relative, w_p : limite de plasticité, w_L : limite de liquidité, K : conductivité hydraulique.

	D_r	Teneur en eau w (%)	w_p (%)	w_L (%)	K <i>in situ</i> à 10 °C (m/s)
Site 1	2.72	58.7	23.7	60.9	7.8×10^{-10}
Site 2	2.73	57.6	22.6	62.6	6.4×10^{-10}
Site 3	2.70	62.3	23.2	66.5	8.7×10^{-10}
Site 4	2.72	55.5	23.2	60.8	7.0×10^{-10}
Site 5	2.71	53.2	24.2	54.5	9.6×10^{-10}
Site 6	2.73	51.5	21.1	56.8	4.7×10^{-10}
Site 7	2.69	49.3	20.4	48.8	non mesurée
Site 8	2.69	52.5	24.0	49.0	Non mesurée
Site 9	2.72	57.3	23.9	63.3	2.2×10^{-10}

Notons que la conductivité hydraulique déterminée *in situ* est généralement plus élevée que celle déterminée au laboratoire à la même température. Ce paramètre n'est pas disponible pour les sites 7 et 8 pour lesquels nous ne disposons que des valeurs estimées au laboratoire, respectivement de 1.41×10^{-9} et 1.01×10^{-9} m/s.

Les teneurs en eau naturelles sont élevées et souvent très proches de la limite de liquidité.

2.3.2 Minéralogie des argiles

Au total, sept échantillons issus des sites 2 et 6 ont été analysés par diffractométrie des rayons X (DRX) afin d'en déterminer la composition minéralogique. Les investigations ont été menées par l'Unité de Recherche et de Service en Technologie Minérale de l'Abitibi-Témiscamingue (URSTM).

Les résultats sont présentés au tableau 2.2 sous forme de pourcentages massiques et les diffractogrammes sont consultables en annexe B. Les mêmes tendances que celles trouvées dans la littérature se dégagent. L'argile contient de 55 à 70% de minéraux quartzo-feldspathiques dont 15% en moyenne de feldspaths potassiques (microcline) et 35% en moyenne de plagioclases (oligoclase). Les phyllosilicates sont également présents avec la chlorite (15%) et les minéraux dont la structure s'apparente à celle de la muscovite (9%), c'est-à-dire la séricite et les argiles potassiques majoritairement représentées par l'illite. Ceux-ci sont comptabilisés ensemble car la DRX ne permet pas de les discriminer.

Les échantillons contiennent également une quantité non négligeable d'actinolite, un peu de carbonates (calcite et dolomite) et d'autres minéraux secondaires comme la portlandite. Notons que l'analyse demeure semi-quantitative et que certains minéraux accessoires peuvent passer inaperçus. D'autre part la DRX ne révèle que les phases cristallines. Autrement dit ne sont pas pris en compte dans cette analyse les oxydes amorphes ou semi-amorphes.

Tableau 2.2 : Analyses semi-quantitatives par diffractométrie des rayons X sur quelques échantillons d'argile.

Phase minérale (%)	Échantillon						
	02R5.65	02R11.17	02R14.86	02R23.20	06R4.46	06R5.61	06R8.70
Quartz	11.61	16.31	11.85	11.7	11.42	12.97	13.78
Musco/Séricite/Illite	9.81	13.65	9.49	8.29	11.06	6.74	6.79
Chlorite	16.24	16.21	15.43	14.62	18.8	14.25	11.65
Actinolite	6.51	4.95	7.23	7.79	8.15	7.72	8.78
Calcite	1.00	4.55	1.46	1.40	1.38	0.85	0.34
Dolomite	2.29	0.29	2.46	2.22	3.85	3.23	0.94
Microcline	16.3	14.93	15.52	15.33	11.27	17.27	17.62
Oligoclase	34.85	28.21	35.37	37.63	34.1	36.88	40.13
Portlandite	1.15	0.89	1.18	1.02			
Total	99.9	99.99	99.99	100	100.03	99.91	100.03

2.3.3 Minéralogie du roc

Au total trois échantillons provenant des sites 1, 2 et 3 ont été analysés par DRX. Les résultats sont présentés au tableau 2.3 et les diffractogrammes sont placés en annexe B.

Tableau 2.3 : Analyses semi-quantitatives par diffractométrie des rayons X sur quelques échantillons de roc.

Phase minérale (%)	Échantillon		
	01R32.7	02R30.9	03R30.0
Quartz	40.16	37.61	31.83
Muscovite/Séricite/Illite	27.11	22.47	17.38
Chlorite	15.36	15.03	14.52
Calcite	2.55	2.5	2.14
Dolomite	2.14	4.23	17.71
Albite	10.61	14.69	14.33
Pyrite	1.41	3.46	2.08
Total	99.34	99.99	99.99

Les échantillons de roc contiennent de 30 à 40% de quartz, de 10 à 15% de plagioclase albite mais pas de feldspath potassique. La chlorite est présente dans les mêmes proportions que dans l'argile tandis que la muscovite/séricite/illite est plus représentée (17 à 27%). Les carbonates sont également un peu plus abondants surtout au niveau du site 3 (17% de dolomite) mais il pourrait très bien s'agir dans ce cas de carbonates secondaires. La pyrite apparaît en quantité notable

2.3.4 Perte au feu

La perte au feu est la quantité de matière volatilisée à une température donnée. Elle sert à estimer la quantité de matière organique d'un échantillon. Cette température varie en fonction du matériau étudié et de la norme à laquelle on se réfère.

Une première série d'échantillons a été utilisée en suivant le protocole expérimental développé par Bertrand et Oudjehani (1999). L'échantillon humide est initialement pesé dans un creuset, la précision de la balance étant de 1 mg. Puis il est porté à 105°C pendant 24h au moins de manière à estimer la teneur en eau. Enfin l'échantillon est porté à 550°C jusqu'à ce que sa masse ne diminue plus. La perte au feu correspond à la masse évaporée entre 105 et 550°C. Pour chaque échantillon la manipulation est effectuée en duplicata. Les résultats sont présentés en annexe C.

Les pertes au feu obtenues varient entre 1.9 et 5.0 w.% ce qui est bien plus important que les résultats trouvés dans la littérature. Il semblait donc que cette procédure conduise à une surestimation de la teneur en matière organique pour ce type de matériau, ce qui s'est vérifié par la suite. En effet si l'on se réfère à la norme du Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec (2003), certaines précautions doivent être prises. D'une part les échantillons contenant des minéraux argileux doivent être séchés à 150°C, température nécessaire pour que toute l'eau contenue dans les espaces interfoliaires des argiles soit évacuée. D'autre part les échantillons contenant des carbonates ne doivent pas être chauffés jusqu'à 550°C car ceux-ci commencent à se décomposer à cette température.

Or il a été établi précédemment que les argiles Champlain contiennent des minéraux argileux (cependant l'effet est atténué car il ne s'agit pas d'argiles gonflantes, donc peu d'eau est retenue) et peuvent contenir des carbonates.

Une seconde série d'expériences a donc été menée en satisfaisant aux exigences de cette norme. Les résultats sont présentés au tableau 4. Ceux-ci montrent que les pertes au feu sont significativement moins élevées à 440°C qu'à 550°C avec des valeurs variant de 1.51% à 2.65%, ce qui est légèrement au dessus des valeurs trouvées par Lebuis & Rissman (1978), mais la méthode d'estimation n'est pas la même. Nous pouvons donc considérer qu'un ordre de grandeur de 1 à 2% de matière organique semble correct.

Les variations entre duplicatas sont attribuées au fait que la matière organique n'est pas répartie de manière homogène au sein de l'échantillon.

Tableau 2.4 : Pertes au feu à 440°C mesurées sur quelques échantillons du forage 09R.

Échantillon	Creuset vide (mg)	Creuset + sol séché à 150°C (mg)	Creuset + cendres à 440°C (mg)	Perte au feu à 440°C (%)	Moyenne (%)
09R-2.56	27.88	32.082	31.986	1.84	1.51
	23.566	29.587	29.489	1.18	
09R-5.14	19.572	24.437	24.322	2.00	2.65
	22.873	26.26	26.137	3.29	
09R-7.36	27.896	34.69	34.52	2.24	2.24
09R-10.23	23.722	33.335	33.083	2.29	2.29
	17.904	23.785	23.631	2.29	
09R-14.28	28.033	37.727	37.518	1.66	1.34
	23.611	29.904	29.811	1.02	
09R-15.43	27.883	34.155	34.064	1.45	1.52
	30.4	36.242	36.149	1.59	
09R-15.80	21.819	28.864	28.747	1.44	1.47
	16.605	24.772	24.63	1.50	
09R-16.23	16.957	22.185	22.093	1.38	1.56
	19.04	24.112	24.007	1.74	
09R-16.49	25.689	31.906	31.778	1.62	1.66
	22.655	28.018	27.905	1.70	

2.3.5 Surface spécifique

La surface spécifique ou aire massique d'un matériau représente la surface totale par unité de masse qui est accessible aux ions, atomes ou molécules.

Considérons un groupe de sphères empilées et de diamètre d , la surface spécifique de ce groupe s'exprime comme suit :

$$S(d) = \frac{6}{d\rho_s}$$

ou ρ_s est la densité des sphères. On peut donc, en assimilant un matériau poreux à un ensemble de sphères, estimer la surface spécifique de ce matériau. Néanmoins, les particules argileuses n'étant pas sphériques, des relations empiriques ont été développées. Chapuis & Aubertin (2003) ont par exemple observé qu'il existe une relation approximativement linéaire pour les argiles entre l'inverse de la surface spécifique S^{-1} et l'inverse de la limite de liquidité LL^{-1} :

$$S^{-1} = 1.3513 LL^{-1} - 0.0089$$

Cette relation est valable pour des limites de liquidité inférieures à 110%, ce qui est notre cas.

Cette méthode a donc été appliquée aux argiles considérées dans la présente étude. Les résultats sont présentés en annexe D. Les limites de liquidité ont été déterminées au laboratoire en suivant la norme ASTM D4318 (2000b). La surface spécifique moyennée sur les 39 résultats est de 61%.

2.3.6 Capacité d'échange cationique

Telle que définie par Agriculture et Agroalimentaire Canada (2000), « La capacité d'échange cationique (CEC) représente la capacité maximale de cations échangeables qu'un sol peut retenir à un pH donné, ce qui correspond à la somme des sites d'échange occupés par des cations (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , H^+ et Al^{3+}). Elle influence également la capacité tampon du sol, soit sa résistance au changement de pH. Elle est fortement liée aux teneurs en minéraux argileux et matière organique».

Ce paramètre est très important car il peut influencer grandement la chimie de l'eau interstitielle. En effet lorsqu'un cation est adsorbé sur la surface d'un solide, il ne fait plus partie de la solution aqueuse. Cette adsorption des cations est due à l'attraction électrostatique par les charges négatives présentes principalement à la surface des argiles, des oxydes et des groupes carboxyles déprotonés (groupe -COO^-) des substances organiques. Chez les argiles, ces charges sont engendrées par des substitutions isomorphiques au sein du cristal de cations de charges données par des cations de plus faibles charges et dans une moindre mesure par des liaisons atomiques rompues sur les bords du cristal.

Il est maintenant établi que, moins un cation est concentré dans la solution, plus forte en est la proportion adsorbée (Langmuir 1997). Par ailleurs l'affinité des cations pour un site d'échange dépend de la nature du site et des conditions de la solution. Par exemple aux faibles pH (de l'ordre de 3-4) la quasi-totalité de la CEC est représentée par les ions H^+ même si ceux-ci sont 10 ou 100 fois moins présents que les autres cations, tandis qu'aux pH neutres, les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} ont le monopole.

Des séquences ont néanmoins été proposées à diverses reprises pour classer les cations par ordre d'affinité. On peut par exemple citer celle de Yong (1985) :



qui montre que de manière générale, plus un cation est fortement chargé, plus il aura d'affinité pour les sites d'échange. Cependant les mécanismes d'échanges cationiques sont très complexes et ne peuvent se résumer ainsi.

Le tableau 2.5 résume les CEC de quelques matériaux d'intérêt.

Tableau 2.5 : CEC de quelques matériaux. 1 : Langmuir (1997), 2 : Balasoiu et al. (2001)

Matériau	CEC (meq/100 g)
Kaolinite	3-15 ¹ -38 ²
Glauconite	11-20 ¹
Illite et chlorite	10-40 ¹
Smectite-Montmorillonite	80-150 ¹
Vermiculite	100-150 ¹
Zéolites	100-400 ¹
Matière organique	100-500 ¹
Oxyhydroxydes (Fe (III) et Mn (IV))	100-740 ¹
Résine synthétique échangeuse d'ions	290-1020 ¹
Tourbe de sphaigne	232 ²

La procédure utilisée pour la détermination de la CEC a été mise au point par le laboratoire d'attache de l'auteur et est placée en annexe E. Les résultats sont fournis par le tableau 2.6. Pour cause de problèmes techniques, seul l'échantillon 02R-6.22 a été réalisé en duplicata. Les valeurs obtenues sont toutes comprises entre 25 et 40 ce qui correspond à des CEC élevées selon Agriculture et Agroalimentaire Canada (2000) et correspond à l'intervalle de valeurs pour la chlorite et l'illite, ce qui est donc en accord avec la minéralogie établie par DRX.

Tableau 2.6 : CEC obtenues sur quelques échantillons.

Échantillon	CEC (meq/100g)	Échantillon	CEC (meq/100g)
02R-6.22	30	04R-7.31	25
	29	01R-3.51	25
03R-17.59	33		

2.4 Extraction de l'eau interstitielle

Deux méthodes d'extraction de l'eau interstitielle ont été utilisées pour la présente étude. Il s'agit dans les deux cas de méthodes de compaction, mais la pression d'extraction et l'appareillage diffèrent.

2.4.1 Extraction à basses pressions

2.4.1.1 Procédure d'extraction

Cette procédure a initialement été mise en place par Messieurs Benabdallah et Chapuis et est détaillée dans la publication de Benabdallah, Chapuis, & Réginski (2008) placée en annexe F. Il s'agit d'une cellule triaxiale modifiée qui autorise uniquement une évacuation d'eau par la base du dispositif. Une pression de confinement est appliquée à l'échantillon induisant une consolidation de l'argile se traduisant par une expulsion d'eau interstitielle. La pression est augmentée progressivement par palier jusqu'à un maximum de 720 kPa, ce qui est amplement suffisant pour récupérer la quantité d'eau désirée. Un essai dure de 3 à 5 jours pour la récupération d'un volume d'environ 100 mL. Ce volume est conservé dans une bouteille en verre brun placée au réfrigérateur à 4°C jusqu'à son analyse par le laboratoire Maxxam Analytique Inc. Les cations y sont analysés par ICPMS, Cl^- et SO_4^{2-} par chromatographie ionique et HCO_3^- est déduit de l'alcalinité totale déterminée par titrimétrie.

Pour chaque forage un échantillon par mètre ou par 2 mètres a été destiné à une telle extraction ce qui correspond au total à 74 échantillons d'argile, l'eau du roc étant directement échantillonnée dans le puits.

2.4.1.2 Contrôle qualité

Dans un souci de rigueur de notre recherche, il importait de s'assurer de la qualité des résultats obtenus par notre méthode d'extraction.

Pour cela il a notamment fallu démontrer que la chimie de l'eau extraite n'était pas influencée par le contact avec les différentes parties du dispositif. En effet avant son extraction finale l'eau est amenée à être en contact avec du papier filtre, une membrane en caoutchouc, la base et la tête du dispositif qui sont en plastique « Ultra High Molecular Weight » (UHMW) et enfin un tuyau en plastique PVC relié à la bouteille en verre brun.

Plusieurs tests ont ainsi été mis en place. Premièrement un test à blanc consistant à simuler une extraction mais sans échantillon réel a permis de montrer que le contact avec la membrane, les pièces en plastique UHMW, le tuyau de sortie et la bouteille en verre brun n'influençaient pas de manière significative la qualité de l'eau extraite.

Parallèlement, un protocole pour estimer l'influence du papier filtre a été mis en place. En effet il est rapporté à plusieurs reprises dans la littérature que le contact de l'eau avec un papier filtre donné pouvait modifier sa chimie (Sasson-Brickson et Burton 1991), notamment si ce dernier permet l'adsorption des solutés. Nous avons donc laissé en contact différentes masses de papier filtre (de type Whatman et d'une taille des pores de 20 à 25 μm) avec de l'eau contenant différentes quantités connues de NaCl pendant 15 jours. Les résultats n'ont pas montré de changement significatif de la chimie de l'eau initiale. Il faudrait néanmoins réitérer l'expérience pour tous les ions afin d'être complètement assuré de la qualité de la méthode d'extraction.

2.4.2 Extraction à hautes pressions

Cette procédure a été développée principalement pour définir l'influence de la pression d'extraction sur la qualité de l'eau extraite. La figure 2.1 montre une photographie de l'appareillage tel qu'on peut le trouver au laboratoire.

Les échantillons utilisés ont au préalable subi la procédure d'extraction à basse pression réduisant ainsi considérablement leur teneur en eau initiale.

L'échantillon est placé dans un cylindre en acier inoxydable de 7.5 cm de diamètre intérieur. Le papier filtre utilisé lors de l'extraction à basse pression est conservé. On ajoute cependant un papier filtre en nylon à la base, plus résistant que le papier de type Whatman car celui-ci ne résiste pas bien aux pressions appliquées pour cet essai.

Un piston le long duquel sont disposés cinq joints toriques (o-rings) pour assurer l'étanchéité est positionné au dessus de l'échantillon. Un vérin associé à une pompe hydraulique permet d'élever l'ensemble du dispositif tandis que le piston reste immobile conduisant ainsi à une compression de l'argile et partant, une expulsion d'eau. Celle-ci est récupérée par le biais d'un tube en PVC relié à une éprouvette en verre conservée par la suite au réfrigérateur à 4°C jusqu'à son analyse.

De même que pour la procédure d'extraction à basses pressions, la pression est augmentée progressivement par palier. Il faut idéalement ici attendre que la consolidation soit complète

avant de passer au palier suivant. En pratique cela est quasiment impossible car la durée de consolidation est bien trop longue et il faudrait que l'opérateur reste à côté de la pompe en permanence pour ajuster la pression qui diminue à mesure que la consolidation progresse. Seul un échantillon a été testé en respectant réellement ces conditions. Les pressions utilisées vont d'environ 1 MPa à 30 MPa pour des raisons pratiques. En effet la précision du manomètre est trop faible pour pouvoir appliquer de manière précise une pression inférieure à 1 MPa et la pompe hydraulique n'est pas assez étanche pour permettre l'application de pressions supérieures à 30 MPa sans fuite importante d'huile.

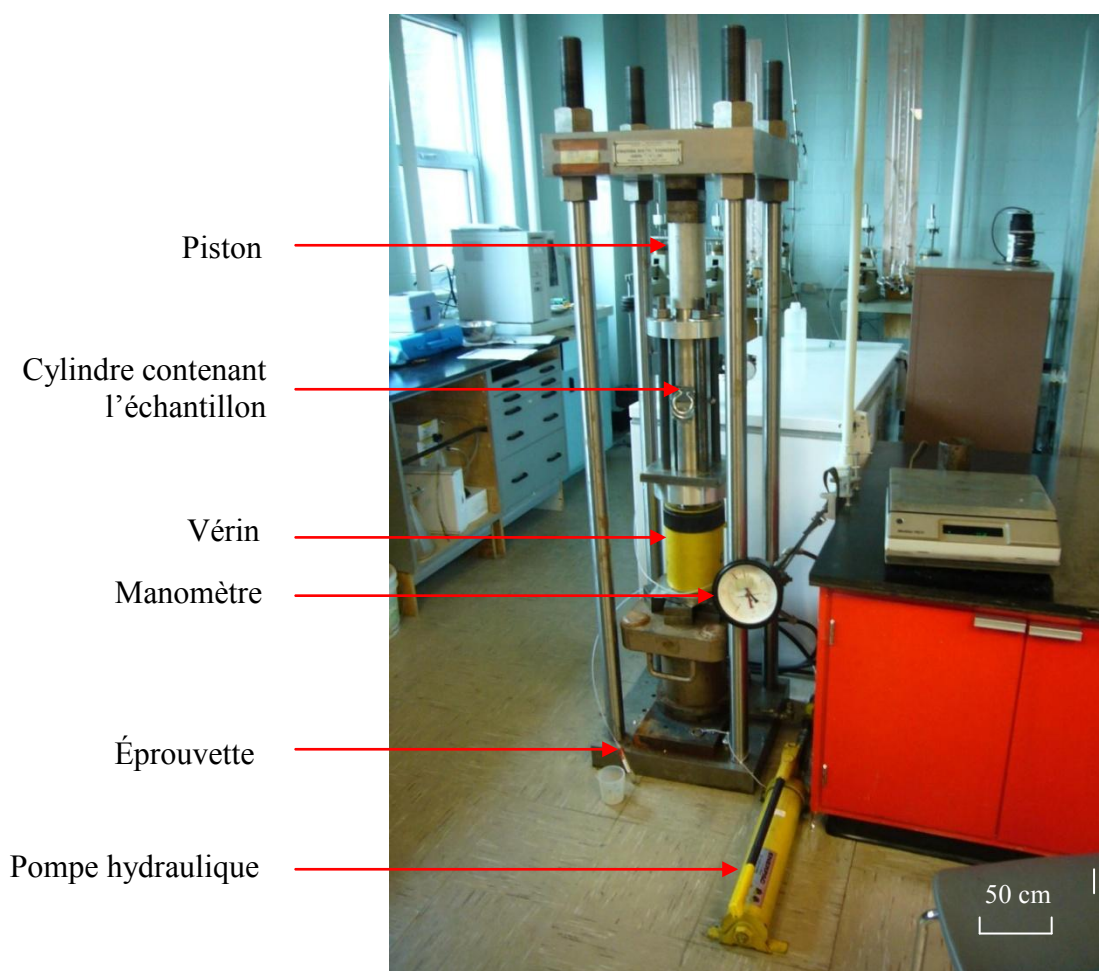


Figure 2.2 : Photographie du dispositif d'extraction de l'eau interstitielle à hautes pressions.

2.5 Essai de lessivage

On entend ici par lessivage l'ensemble du phénomène qui conduit à la perte de salinité. Autrement dit l'essai de lessivage est un essai combiné d'advection et dispersion.

2.5.1 Montage

Cet essai a été développé dans le but de réaliser une simulation expérimentale du lessivage de l'argile par les eaux météoriques.

La figure 2.3 présente une photographie du montage. L'échantillon à lessiver est placé dans une cellule triaxiale qui permet une entrée d'eau à la tête et une sortie à la base. La tête et la base sont en plastique UHMW. La tête est reliée par l'intermédiaire d'un tuyau en plastique à une cellule de Mariotte placée en hauteur qui fait office de réservoir amont et permet de simuler un apport - constant dans ce cas- d'eaux météoriques. L'eau utilisée est de l'eau distillée désaérée.

Le niveau constant de la cellule de Mariotte est situé 3 mètres au dessus du sol, fournissant ainsi une différence de charge constante de 30 kPa entre la tête et la base de l'échantillon à lessiver. Le gradient ainsi créé engendre un écoulement vertical du haut vers le bas de l'échantillon, l'eau étant évacuée à la base de la cellule via un tuyau en plastique PVC relié par une aiguille stérile à un sac hermétique et vide d'air d'une capacité de 500 mL.

L'échantillon d'argile est isolé de l'eau de la cellule triaxiale par deux membranes imperméables en caoutchouc. L'eau de la cellule est mise sous pression à 50 kPa, ce qui est suffisamment supérieure (selon la norme ASTM D5084 (2000a)) à la différence de charge de 30 kPa pour être assuré que les membranes soit plaquées contre l'échantillon et interdisent tout écoulement préférentiel sous la membrane. Cette pression est fournie par un compresseur relié à un réservoir d'eau lui même connecté à chaque cellule.

Cet essai a été réalisé sur trois échantillons de même diamètre mais de longueurs variables : 8.3, 10.0 et 17.6 cm qui correspondent respectivement aux échantillons 09R1693-1707 (essai 1), 09R15.55-15.70 (essai 2) et 09R13.95-14.18 (essai 3).

Les trois échantillons sont alimentés par la même cellule de Mariotte. Ils sont donc soumis à la même différence de charge mais à des gradients différents, respectivement de 3.3, 2.7 et 1.5. Ces gradients sont dans tous les cas largement supérieurs à ceux observés sur le terrain (de l'ordre de 0.1), ce qui est nécessaire pour que l'essai de laboratoire ne dure pas plus de quelques mois.

Les échantillons ont été conservés 3 à 4 mois avant leur utilisation.

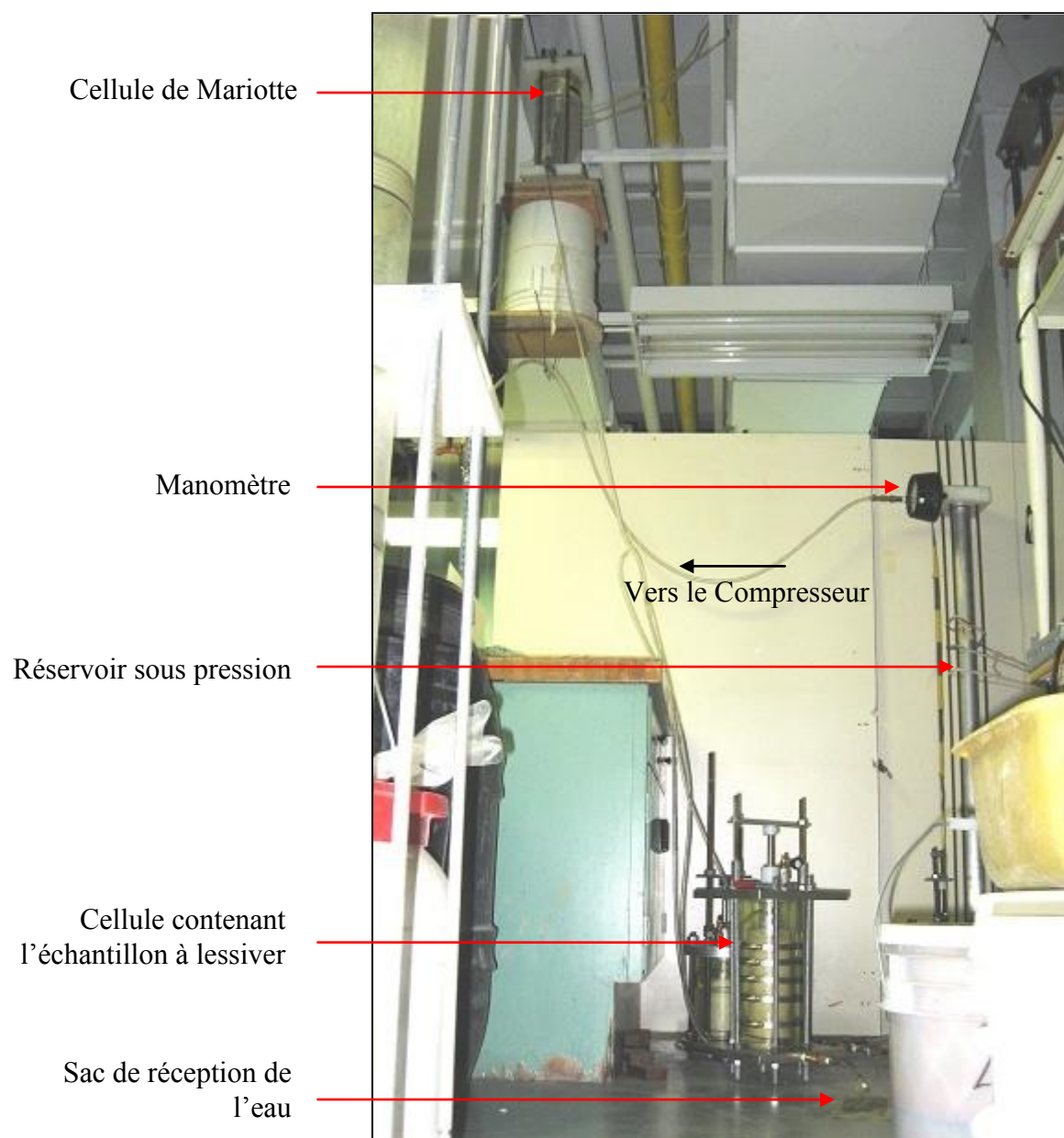


Figure 2.3 : Photographie du dispositif pour l'essai de lessivage

2.5.2 Problèmes rencontrés

2.5.2.1 Minimalisation des fuites

Le problème principal à surmonter pour ce type d'essai (qui dure plusieurs mois) a été de s'assurer de l'étanchéité du montage. En effet même avec les forts gradients utilisés, la faible

conductivité hydraulique de l'argile conduit à de faibles débits, environ 3 à 10 cm³/j. Compte tenu du nombre important de points de fuite potentiels (au niveau des jonctions mécaniques notamment), il est tout à fait possible d'obtenir un débit de fuite du même ordre de grandeur. Si ces fuites s'effectuent depuis la cellule vers l'extérieur ce n'est pas forcément un problème mais si ces fuites s'effectuent depuis l'eau cellulaire vers l'échantillon (à travers la membrane par exemple ou au niveau des jonctions de la base ou de la tête) alors il y a dilution de l'eau à analyser, ce qui est inacceptable. Il est évident que les fuites ne peuvent être réduites à néant mais il s'agit de les rendre négligeables. Des efforts ont donc été entrepris pour, d'une part quantifier ces fuites, et d'autre part les minimiser.

Au début des travaux les cellules ont été testées en ajoutant de la fluorescéine dont une partie se retrouvait dans l'eau de lessivage de l'échantillon montrant clairement qu'il existait des fuites non négligeables. Cette première étape a permis de mettre en évidence que les montages n'étaient pas suffisamment étanches pour les besoins de l'essai, et plus particulièrement pour l'une des cellules qui fuyait de manière importante (environ 5 cm³/j). Diverses tentatives ont été entreprises pour réduire ces fuites, en s'appuyant notamment sur une publication de Hossain (1995) qui s'intéresse à ce même problème. Ceci s'est avéré certes fastidieux mais, au final, fructueux. Les détails des travaux effectués ne sont pas rapportés ici. Les montages finaux comprennent deux membranes en caoutchouc accolées à chaque échantillon et séparées par un film de graisse à vide pour augmenter l'imperméabilité. Ces membranes sont maintenues à la base et à la tête par deux joints toriques.

La quantification des fuites résiduelles associées à ces montages est présentée figure 2.4. Cette quantification a été possible en reliant les entrées de la cellule à des burettes de faible diamètre permettant de déceler de très faibles variations de volume.

Premièrement remarquons que les débits pour l'eau cellulaire sont négatifs, c'est-à-dire que de l'eau entre depuis la burette vers la cellule, tandis que les débits à la base et la tête sont positifs, c'est-à-dire que de l'eau est évacuée vers les burettes auxquelles elles sont reliées.

Au début de l'expérience, les débits sont de l'ordre de plusieurs mL/j, ce qui est attribué à la consolidation initiale de l'échantillon d'où une expulsion d'eau à la base et à la tête ainsi qu'une entrée d'eau dans la cellule pour combler le volume perdu. Puis, au bout de quelques jours d'expérimentation, les débits deviennent très faibles et se stabilisent à des valeurs de quelques

dixièmes de mL/j. Ces valeurs constituent les débits de fuites résiduelles et sont négligeables devant des débits d'écoulement de plusieurs mL/j lors du lessivage. Ceci est particulièrement vrai pour les cellules 3 et 10. Les fluctuations pour la cellule 6 semblent plus importantes mais cela est sûrement lié au fait que de nombreuses manipulations y ont été effectuées, comme par exemple le resserrage du piston au bout de deux jours qui conduit logiquement à une nouvelle consolidation de l'échantillon d'où un débit de fuite « apparent ». D'autres vérifications ultérieures (voir ci-après) ont d'ailleurs permis de prouver que cette cellule n'était pas plus défectueuse que les autres.

On constate également pour les trois dispositifs que le débit d'entrée d'eau dans la cellule est plus important que la somme des débits de sortie à la base et la tête. En d'autres termes il entre dans la cellule plus d'eau que nécessaire pour compenser le volume qui sort par la base et la tête. Cela ne peut s'expliquer qu'en considérant qu'une partie de l'eau cellulaire fuit directement vers l'extérieur. Cela est tout à fait possible au niveau de la jonction entre le cylindre en PVC et les plaques en aluminium qui ne peut être complètement étanche.

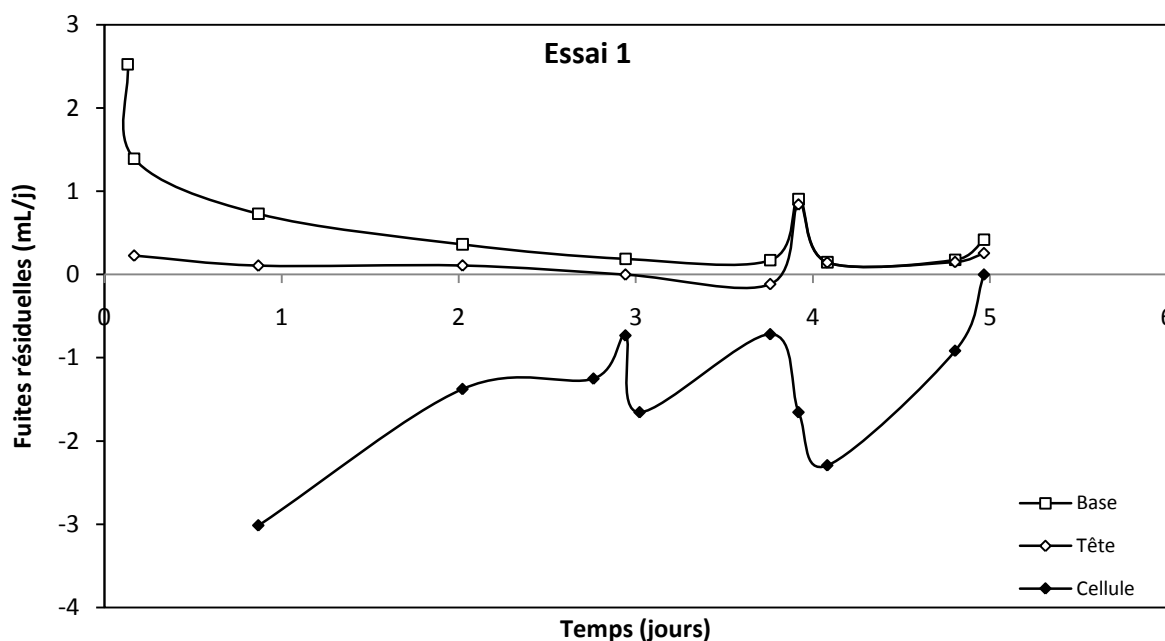


Figure 2.4 : Quantification des fuites résiduelles à la base, à la tête et au niveau de la cellule pour les trois essais de lessivage.

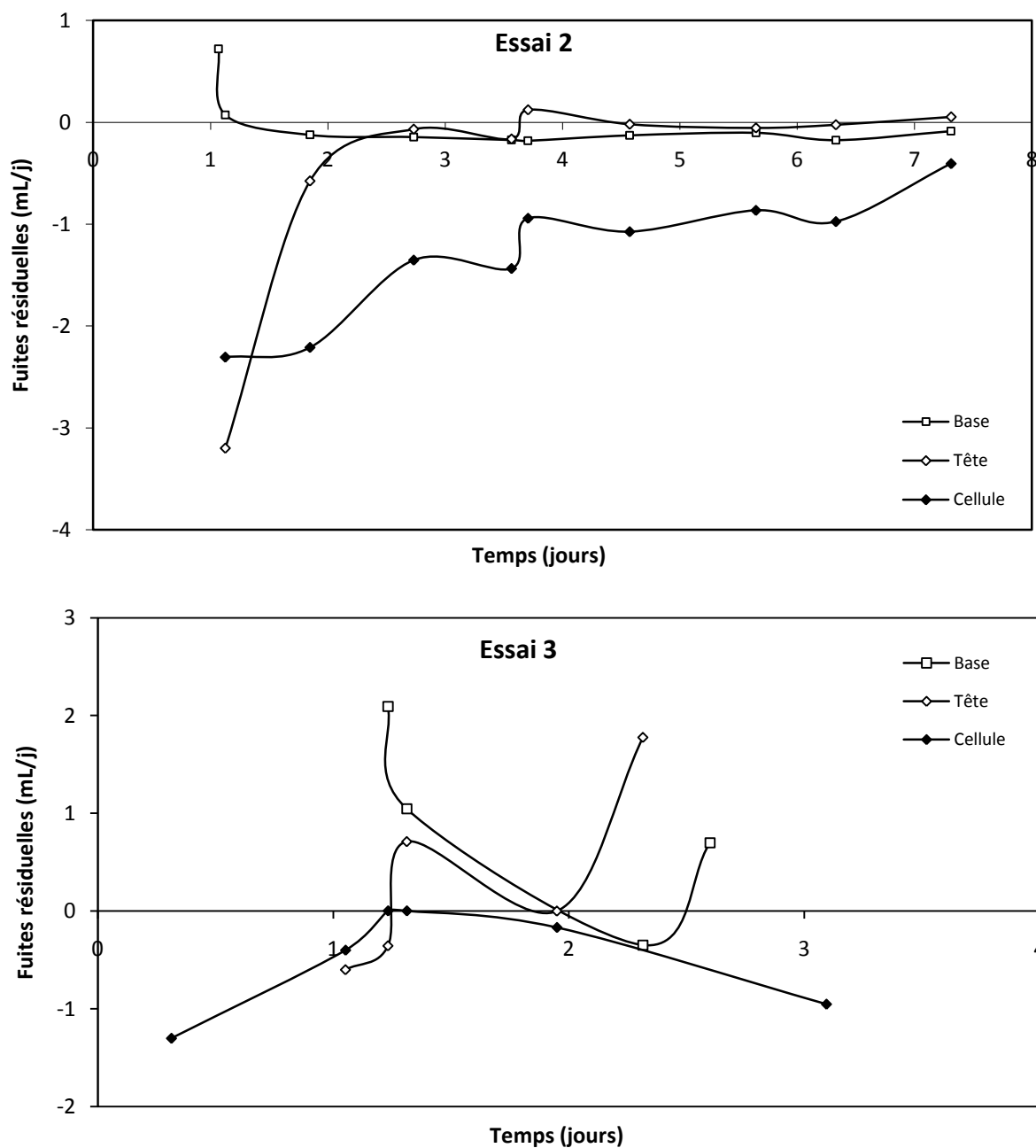


Figure 2.4 (suite et fin) : Quantification des fuites résiduelles à la base, à la tête et au niveau de la cellule pour les 3 essais de lessivage.

2.5.2.2 Panne du compresseur

Bien qu'un manomètre fût branché au système afin de contrôler qu'il n'y ait pas de problèmes, l'incident n'a pu être évité. Le compresseur est tombé en panne cinq mois après le début de l'essai et la pression dans le réservoir ainsi que les pressions cellulaires chutèrent brutalement.

Comme la pression à la tête de l'échantillon restait égale à 30 kPa, l'eau a pu circuler librement entre les membranes et l'échantillon. Cela n'est pas catastrophique en soi, malheureusement la surpression a provoqué une compression uniaxiale qui a littéralement déstructuré les échantillons. Par chance l'essai 1 était presque terminé. Par contre les essais 2 et 3 n'en étaient qu'à des volumes de lessivage respectifs de 2.5 et 1.2 volumes de pores (V_p). Une nouvelle série de trois essais a été relancée par la suite mais les résultats ne seront pas disponibles avant mai 2010.

2.5.3 Suivi de l'essai

Si nous sommes parvenus à minimiser les fuites de façon satisfaisante, il nous a également fallu s'assurer que celles-ci le restent tout au long de l'essai. Pour ce faire un traceur non réactif et en quantité normalement très faible dans l'eau interstitielle des argiles a été introduit dans l'eau cellulaire ainsi que dans l'eau du réservoir sous pression : le lithium. Ainsi, il a été possible de suivre l'évolution de la concentration en lithium dans l'eau de lessivage tout au long de l'essai afin de vérifier qu'aucune fuite ne se développait.

Nous avons pu constater que la concentration en lithium conservait des valeurs très faibles tout au long de l'essai et diminuait même avec le temps, conséquence du lessivage de l'échantillon.

Cette méthode s'est également avérée efficace pour l'identification de chemins d'écoulement préférentiels au sein de l'échantillon. En effet un des premiers échantillons montés sur la cellule 10 présentaient des débits correspondant à une conductivité hydraulique de l'ordre 1.5×10^{-7} cm/s, ce qui était plausible mais quand même situé à la limite supérieure des valeurs couramment observées. Or s'il était désormais établi que la cellule fonctionnait correctement nous ne pouvions être sûr que l'échantillon soit bien intact, c'est-à-dire qu'il pouvait très bien exister des fractures créées au détubage ou lors de la manipulation, mais invisibles au prime abord et autorisant quand même un écoulement préférentiel non négligeable. L'échantillon fût donc soumis à un essai de traceur au lithium qui établit clairement qu'un tel écoulement préférentiel se produisait. Ceci a conduit à rejeter cet échantillon pour en tester un autre qui n'avait pas développé de microfissures.

CHAPITRE 3. RÉSULTATS

Dans ce chapitre sont présentés les résultats des essais d'extraction à hautes et basses pressions ainsi que les résultats des essais de lessivage. Les résultats qui ne sont pas présentés directement dans cette section sont disponibles en annexe G.

3.1 Extraction à hautes pressions

Le but premier de cet essai est de déterminer si la qualité chimique de l'eau extraite varie en fonction de la pression d'extraction. Nous aborderons cependant dans un premier temps la question de la consolidation de l'échantillon à hautes pressions.

3.1.1 Consolidation de l'échantillon

Comme mentionné dans la section « Méthodologie », seul un échantillon a été utilisé en prenant vraiment soin de s'assurer que la consolidation soit complète à chaque palier de pression afin de mesurer les volumes exacts que l'on peut en extraire.

La figure 3.1 montre la variation d'indice des vides en fonction de la contrainte verticale appliquée (qui correspond ici à la pression d'extraction induite par le piston), c'est-à-dire la courbe de consolidation de l'échantillon. Le premier point de cette courbe correspond au volume total recueilli à 720 kPa en utilisant la méthode d'extraction à basses pressions. Les points suivants correspondent aux paliers de l'extraction à hautes pressions.

A titre de comparaison figure aussi la courbe de consolidation d'un échantillon possédant le même indice des vides initial mais testé à l'œdomètre et pour des pressions ne dépassant pas 1.39 MPa. Il apparaît que les deux courbes ne sont pas du tout superposables et ce, vraisemblablement parce que les conditions des deux essais sont très différentes. En effet pour l'essai à hautes pressions le diamètre initial de l'échantillon est inférieur au diamètre interne du cylindre en acier dans lequel il est placé. Autrement dit, avant que ne se mette en place un régime œdométrique sans déformation latérale, l'échantillon est complètement déstructuré jusqu'à que son diamètre égale celui du cylindre. D'autre part il est suspecté que la consolidation ne soit pas complète au niveau du palier à 3 MPa (flèche sur le graphique), à moins que ce ne soit la mesure de pression qui soit surévaluée (le manomètre étant peu précis aux faibles pressions).

Il faut donc conclure que la procédure d'extraction n'est pas adaptée pour effectuer un essai de consolidation à hautes pressions.

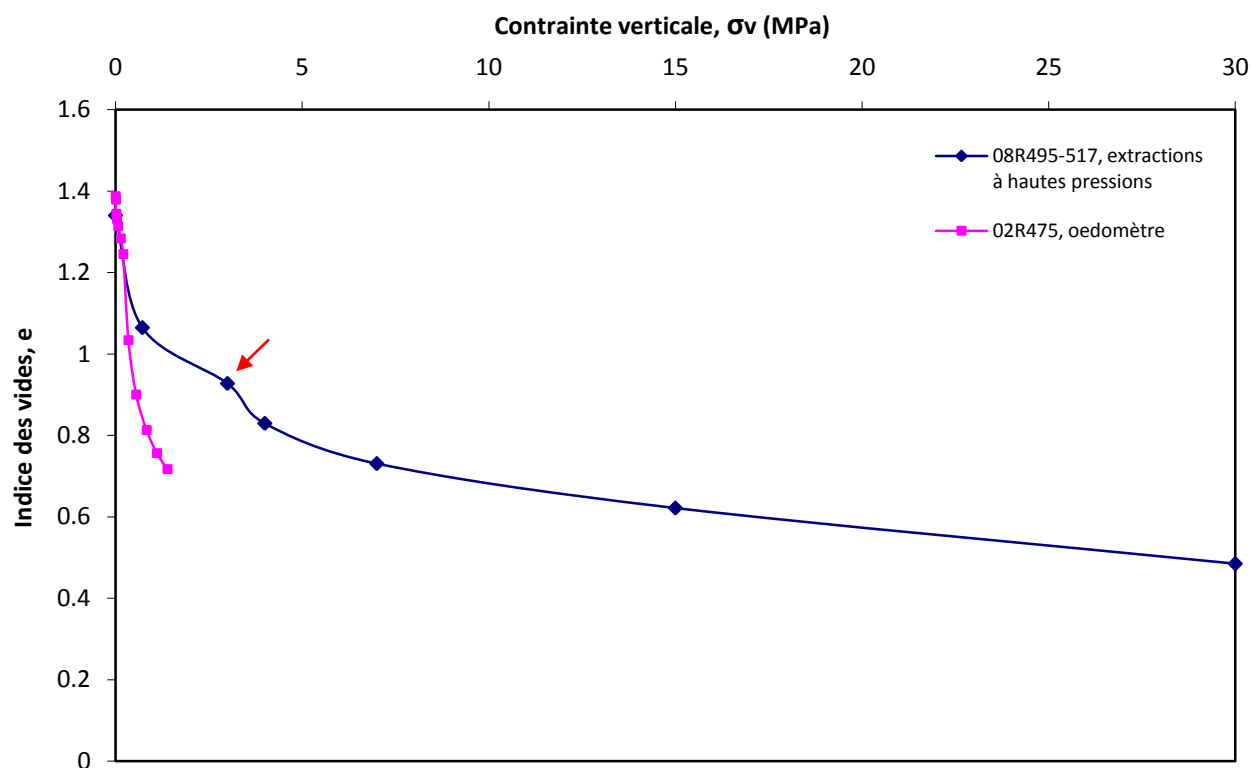


Figure 3.1 : Courbes de consolidation à basses pressions (essai oedométrique) et à hautes pressions sur deux échantillons possédant le même indice des vides initial.

3.1.2 Influence de la pression d'extraction sur la chimie de l'eau extraite

Pour Na, K, Ca, Mg, et Cl, Benabdallah et al. (2008) ont déjà montré, en utilisant la procédure d'extraction à basses pressions, qu'il n'y avait pas d'évolution significative des concentrations dans l'eau extraite pour des pressions inférieures à 500 kPa (voir article en annexe F).

La figure 3.2 montre l'évolution de la concentration en ions Na, K, Ca, Mg, Cl, SO_4 et HCO_3 et du pH de l'eau extraite en fonction de la pression appliquée.

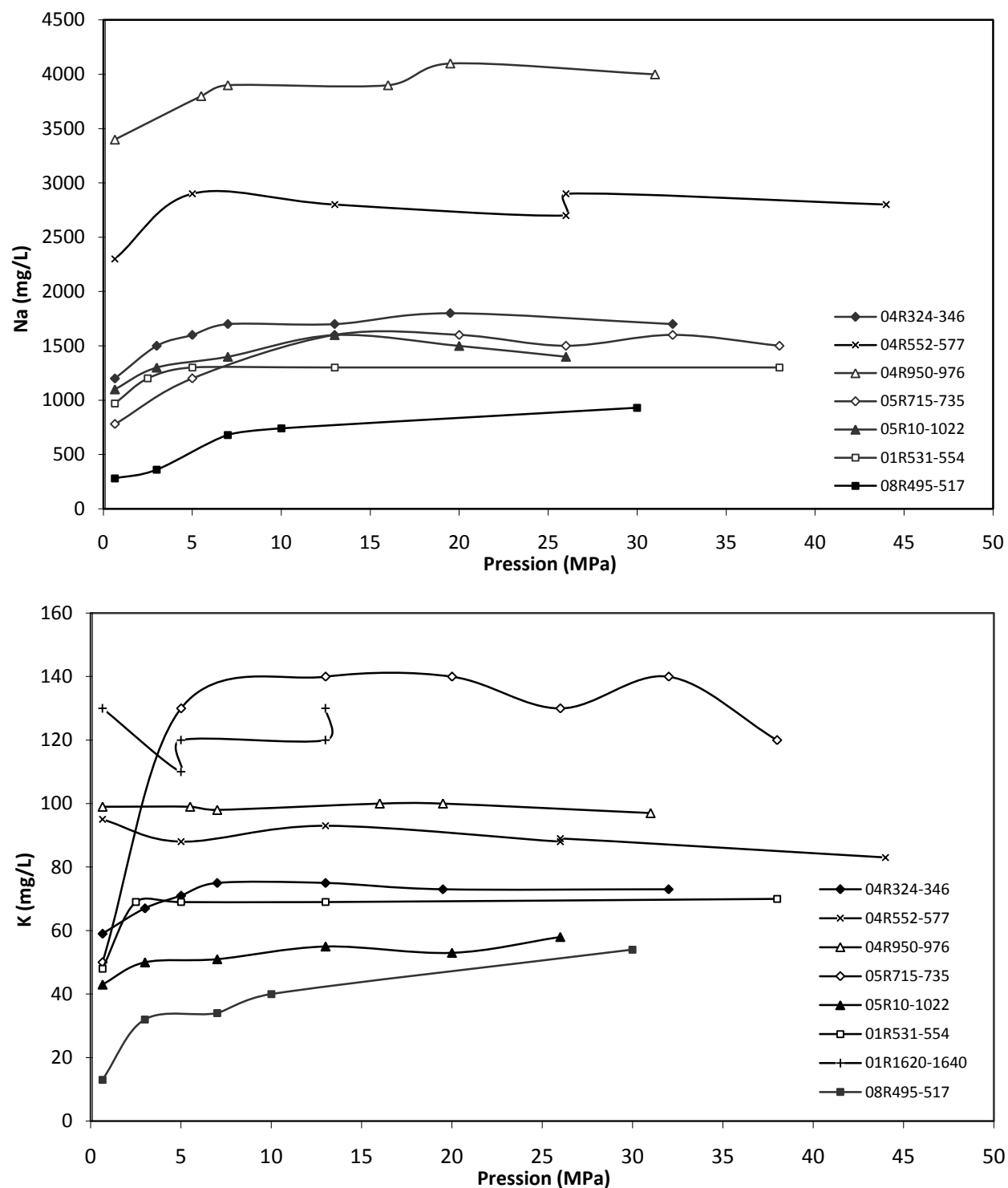


Figure 3.2 : Évolution de la concentration des ions majeurs et du pH en fonction de la pression d'extraction.

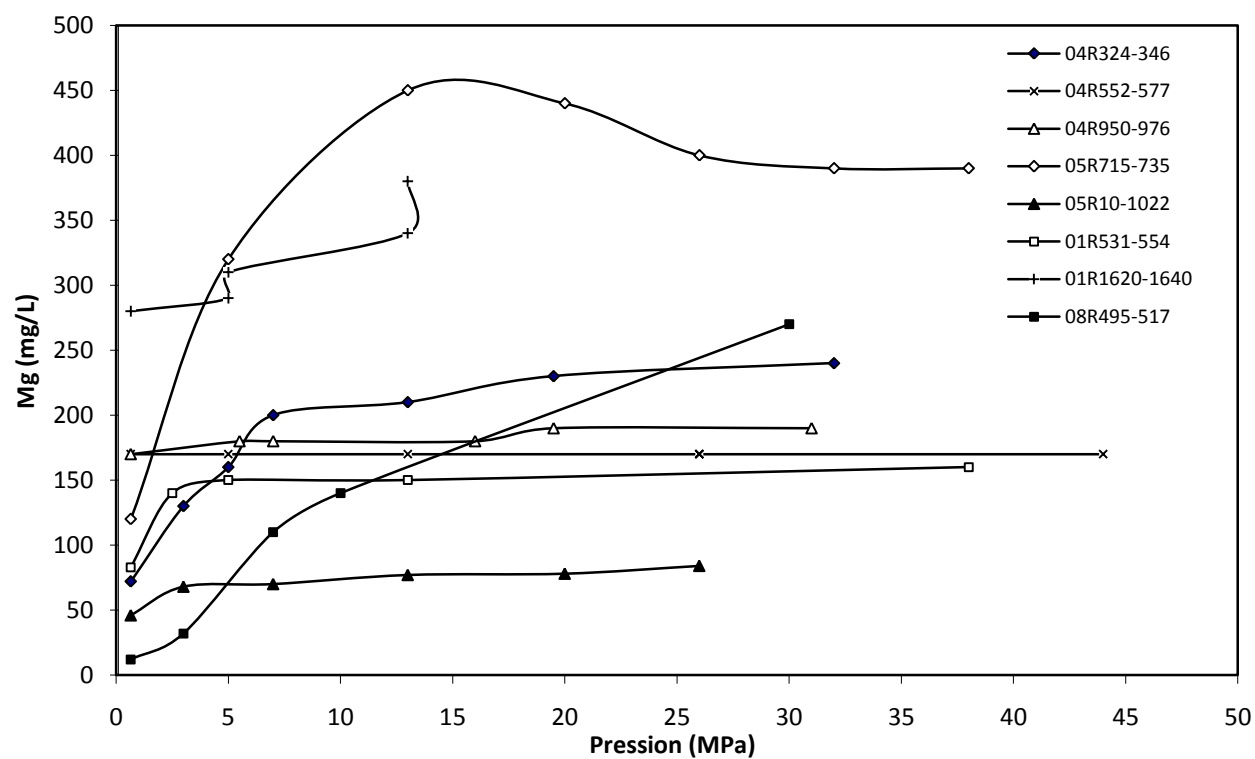
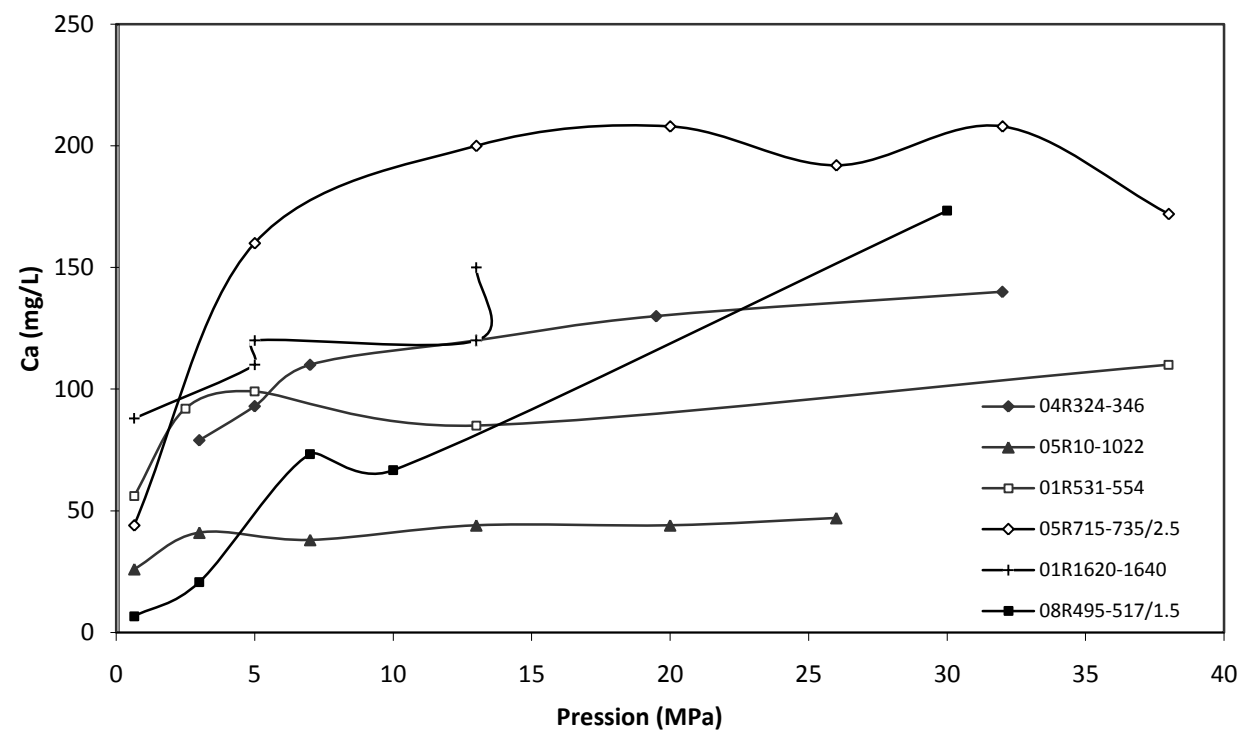


Figure 3.2 (suite) : Évolution de la concentration des ions majeurs et du pH en fonction de la pression d'extraction.

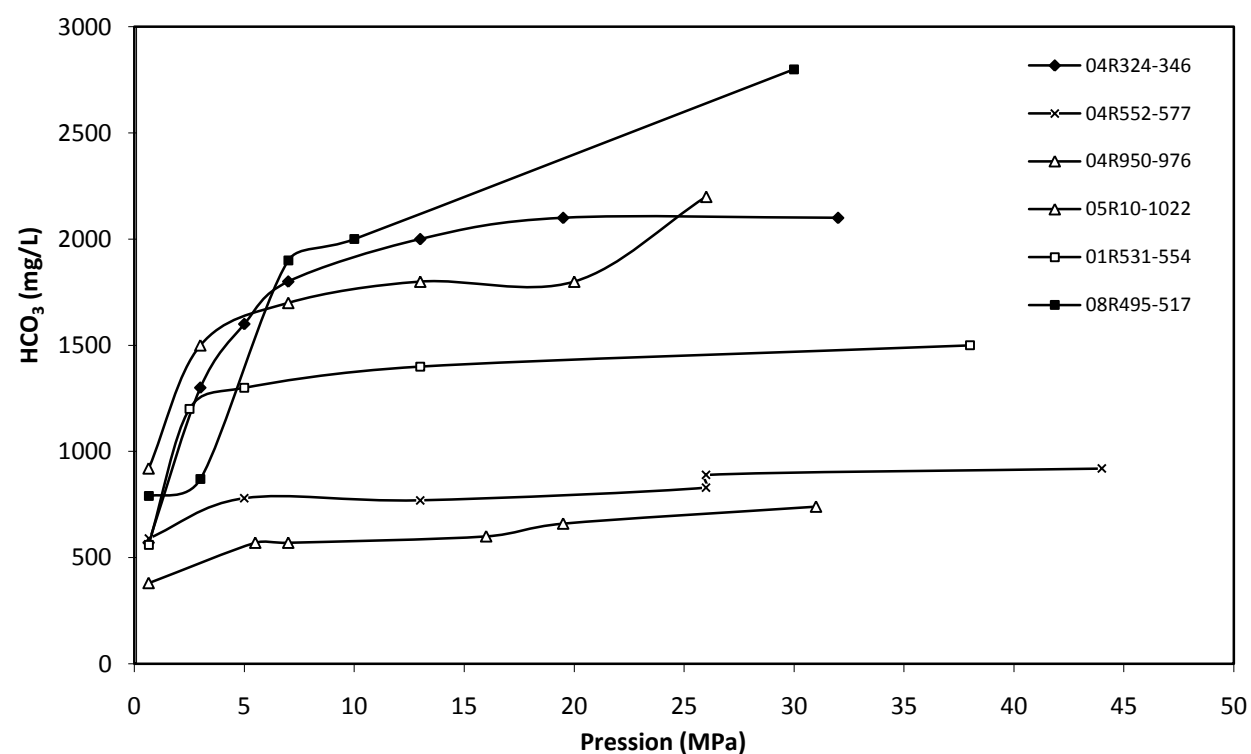
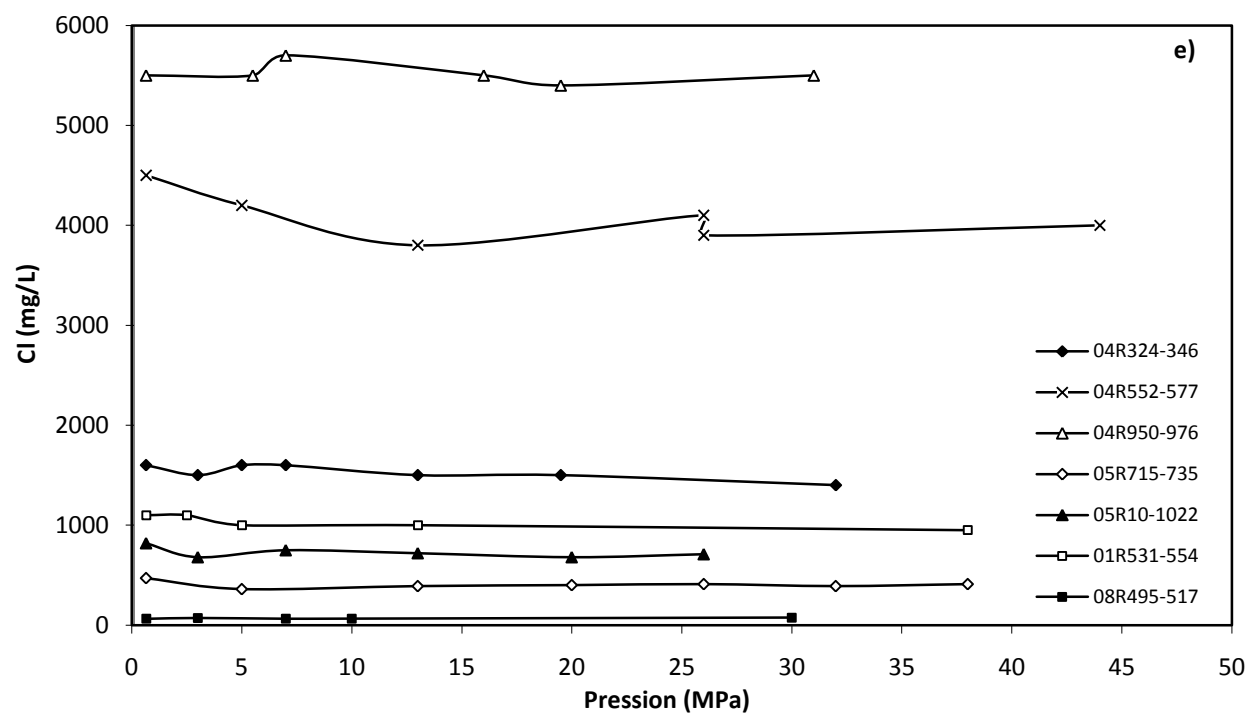


Figure 3.2 (suite) : Évolution de la concentration des ions majeurs et du pH en fonction de la pression d'extraction.

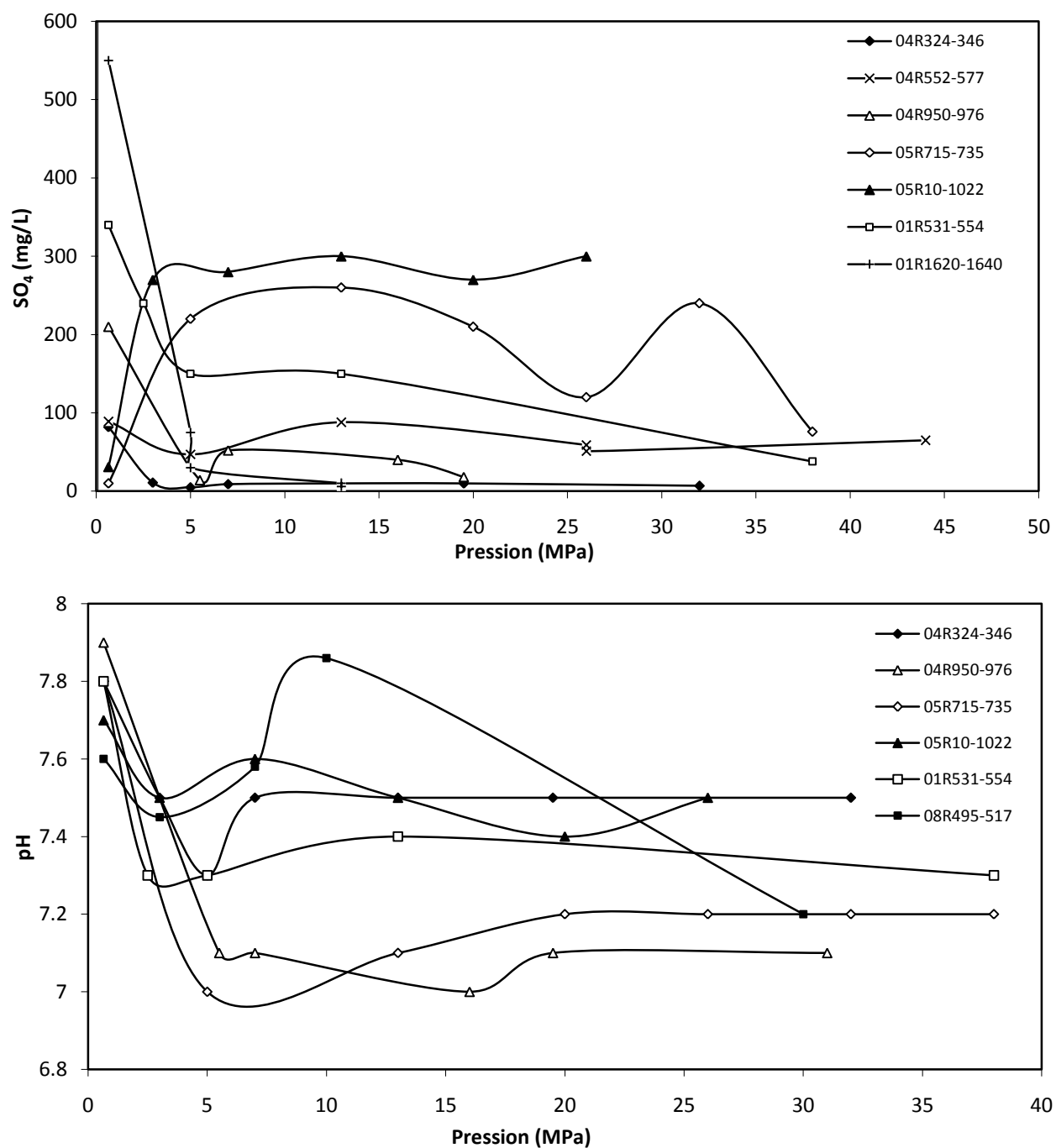


Figure 3.2 (suite et fin) : Évolution de la concentration des ions majeurs et du pH en fonction de la pression d'extraction.

Au total, huit échantillons ont été utilisés mais par souci de clarté les résultats ne sont pas tous présentés.

Pour chaque paramètre les points dont l'abscisse est de 0.72 MPa correspondent aux extractions réalisées avec le dispositif d'extraction à basses pressions tandis que les autres points proviennent de l'essai à hautes pressions.

Quand deux points ont la même abscisse mais pas la même ordonnée au sein d'une même série (04R552-577 et 01R1620-1640), cela signifie que les volumes d'eau analysés ont été recueillis successivement mais au même palier de pression. Ces résultats correspondent aux premiers échantillons testés, la méthodologie étant légèrement moins adaptée que pour les essais suivants.

Le comportement des espèces chimiques diffère de l'une à l'autre.

En ce qui concerne le sodium on constate, dans la majorité des cas, une augmentation rapide des concentrations avec la pression jusqu'à 10 MPa suivie d'une moindre croissance aux plus hautes pressions.

Le comportement du potassium est globalement similaire à celui du sodium bien que deux séries (04R552-577 et 04R950-976) ne montrent pas d'évolution significative et que l'une semble même présenter une tendance à la baisse (01R1620-1640).

Les comportements du calcium et du magnésium sont remarquablement semblables entre eux bien que certaines données fassent défaut en ce qui concerne le calcium. La tendance générale des deux éléments est la même que celle des autres cations avec des concentrations qui globalement augmentent avec la pression. Une observation importante est que la croissance des cations bivalents est plus importante que celle des cations monovalents. Les séries 05R715-735 et 08R495-517 montrent par exemple une très forte croissance avec des facteurs de multiplication parfois supérieurs à 20 entre 700 kPa et 30 MPa. La figure 3.3 rend compte de cette observation en comparant les facteurs d'enrichissement des cations entre la fin et le début de l'essai (c'est à dire les rapports entre les concentrations finale et initiale pour chaque cation).

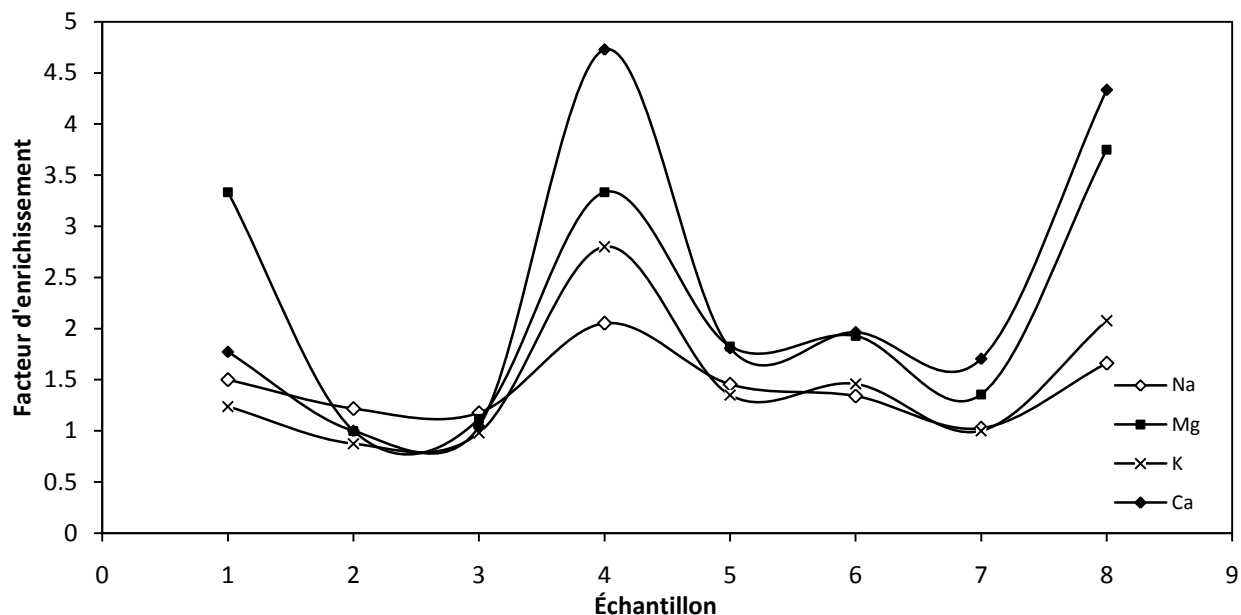


Figure 3.3 : Facteur d'enrichissement de la solution extraite pour les différents cations entre le début et la fin de l'essai.

De manière générale la croissance semble ralentir pour les hautes pressions avec une exception flagrante pour 08R495-517. 05R715-735 présente pour sa part une légère décroissance aux très hautes pressions et ce, pour les 2 éléments.

Notons que les valeurs relatives à 05R715-735 et 08R495-517 sont divisées par 2.5 et 1.5 respectivement pour le calcium pour éviter l'effet d'aplatissement des autres courbes dû à une échelle verticale inappropriée.

Pour ce qui est du chlore, l'observation est très claire : la concentration varie très peu avec une légère tendance générale à la baisse.

Le comportement des bicarbonates est également très manifeste : la concentration augmente avec la pression pour tous les échantillons étudiés et ce, de manière considérable avec ici encore la croissance la plus forte observée pour la série 08R495-517.

En ce qui concerne les sulfates, les résultats sont très variables. Sur les huit échantillons étudiés, trois montrent des concentrations variables, mais sans tendance, quatre présentent une tendance globale à la baisse et un seul fournit des concentrations croissantes avec la pression.

De manière générale le pH semble quant à lui d'abord diminuer jusqu'à 5 MPa puis réaugmenter légèrement avant de se stabiliser plus ou moins aux hautes pressions. Dans tous les cas celui-ci reste assez proche de la neutralité.

3.1.3 Conclusion

Il est clair que l'augmentation de pression influence la chimie de l'eau interstitielle extraite. Il n'est pas pour autant évident de déterminer la cause d'un tel phénomène. Plusieurs mécanismes peuvent entrer en jeu. Par exemple il se pourrait, comme le suggèrent Böttcher, Brumsack Heinrichs, & Pohlmann (1997) que l'eau extraite sous forte pression provienne de pores plus petits que ceux sollicités pour les basses pressions et que la chimie de la solution interstitielle dépende de la taille des pores. D'autre part la variation de pression correspond à un changement des conditions thermodynamiques et induit donc une modification des équilibres physico-chimiques qui englobent les réactions en solution aqueuse aussi bien que les réactions avec les phases minérales. L'augmentation de pression implique par exemple une augmentation de la pression partielle en CO_2 qui conduit à une augmentation du produit $(\text{H}^+)(\text{HCO}_3^-)$ couplée à une augmentation des teneurs en cations basiques (dont Na^+ , K^+ , Ca^{2+} et Mg^{2+}). Cela est tout à fait en accord avec les observations. Enfin la destruction de la structure aux hautes pressions pourrait également être un facteur d'influence.

Il semble important de remarquer que, contrairement aux exemples trouvés dans la littérature pour lesquels la chimie ne change qu'à partir d'un seuil de pression, des modifications interviennent ici dès le début de l'essai. Cela pourrait être dû au fait que les échantillons d'argile sont déstructurés dès le début de l'essai.

Les résultats de la figure 3.3 montrent qu'aux fortes pressions la proportion de cations bivalents par rapport aux cations monovalents augmente. Cela pourrait signifier que les ions adsorbés sont plus facilement mobilisés aux fortes pressions et donc, si la proportion de divalents adsorbés est supérieure à celle des monovalents, il en résulte un enrichissement supérieur à la fin de l'essai. De plus il est établi que plus la charge cationique augmente, plus l'adsorption est forte rendant ainsi les espèces divalentes moins mobilisables que les monovalentes aux faibles pressions.

Soulignons par ailleurs que la solution doit respecter la condition d'électroneutralité ce qui implique une diffusion rapide des éléments à l'intérieur de l'échantillon vers les zones à déficit de

charges positives ou négatives. Par exemple, étant donné que la concentration en anions chlorures reste à peu près constante mais que celles en cations augmentent fortement, il est logique que parallèlement la concentration en bicarbonate augmente fortement également. Rappelons cependant que le comportement du bicarbonate pourrait être influencé de manière significative par l'activité microbiologique.

3.2 Extraction à basse pression

3.2.1 Résultats

Ne sont présentés dans cette section que les résultats les plus parlants. Les autres données sont consultables en annexe G.1.

Le graphique de la figure 3.4 montre l'évolution des concentrations en ions majeurs en fonction de la profondeur dans la couche d'argile, au niveau du site 3. Les valeurs à la profondeur de 29 m correspondent à l'eau échantillonnée sur le terrain directement dans le puits, au niveau du roc.

Nous pouvons clairement constater une augmentation des concentrations avec la profondeur et ce pour tous les ions considérés, sauf le sulfate. Les éléments dominants sont le sodium et le chlore qui atteignent respectivement des valeurs de 4400 et 8800 mg/L. L'ion bicarbonate est le suivant en importance, ce qui confère à cette eau une alcalinité élevée. La concentration en solides totaux dissous (la salinité) atteint pratiquement 15 g/L à 22 m.

Au niveau du roc les tendances sont conservées pour Na, Cl et Ca dont les concentrations continuent d'augmenter tandis que les comportements du Mg et du K s'inversent. La concentration en sulfate dans le roc est pratiquement nulle et celle en bicarbonate n'est pas affectée de manière significative.

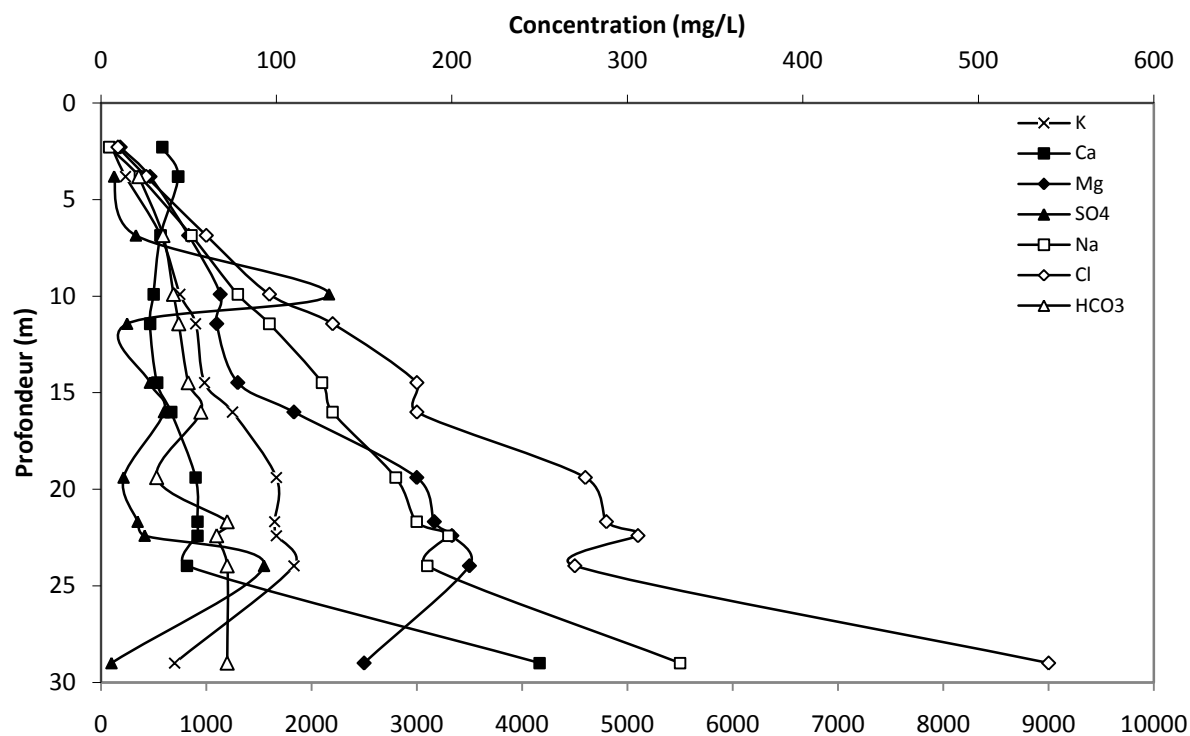


Figure 3.4 : Variation des concentrations en ions majeurs en fonction de la profondeur. Site 3. L'échelle horizontale à considérer pour Na, Cl et HCO₃ est celle du bas.

Cette tendance générale est observable pour la majorité des sites avec néanmoins une forte variabilité de la salinité totale. Ceci est illustré par la figure 3.5 qui montre la carte des salinités maximales rencontrées dans l'argile (celle du roc étant généralement encore plus élevée) pour chaque site. Nous pouvons constater que les plus fortes salinités semblent corrélées positivement aux épaisseurs d'argile.

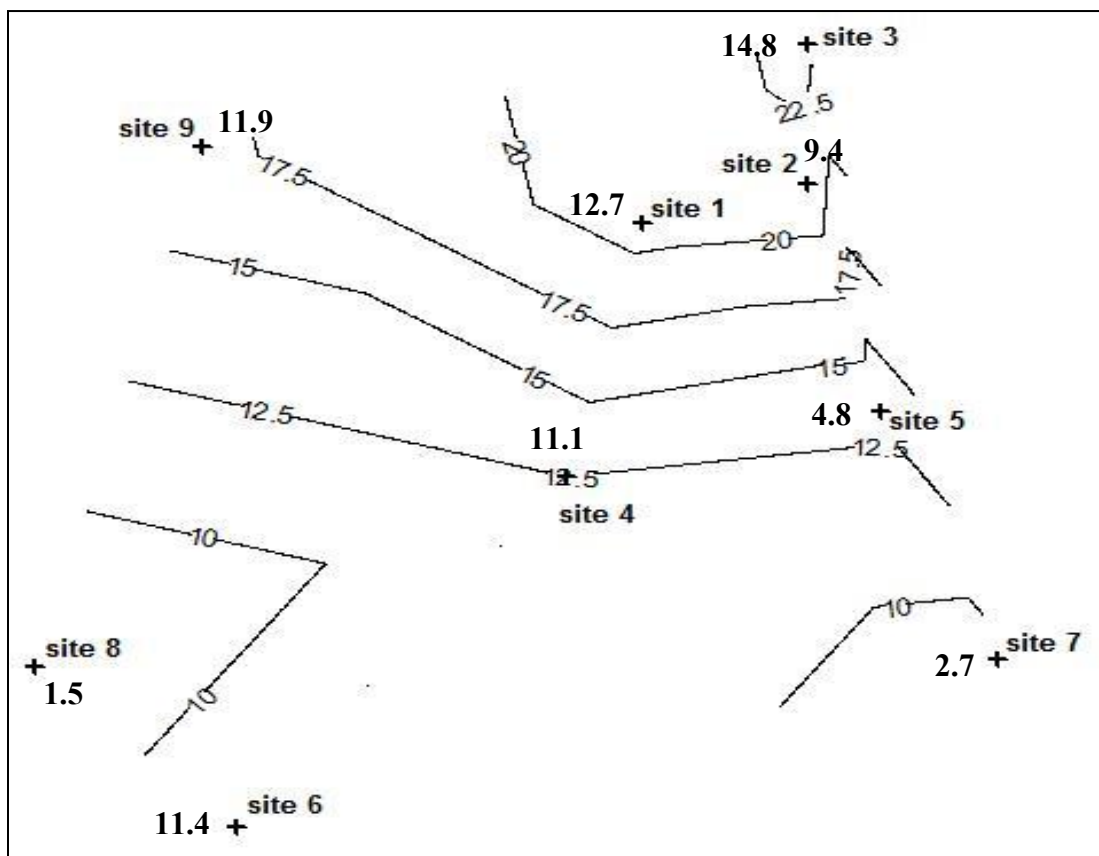


Figure 3.5 : Carte des salinités maximales (mg/L) et des épaisseurs d'argile sur le site d'étude.

Par ailleurs de nombreuses singularités se distinguent. Pour certains sites en effet il existe de fortes anomalies locales, comme notamment au site 4 à une profondeur d'environ 6 m où la concentration de tous les ions excepté le bicarbonate est beaucoup plus élevée qu'ailleurs. On pourrait alors se questionner sur la fiabilité des analyses effectuées par le laboratoire, néanmoins la concentration en iode est également beaucoup plus élevée à cet endroit bien que cette analyse ait été effectuée par un autre laboratoire que celui qui traite les ions majeurs. De plus l'électroneutralité est assez bien respectée (-6.2%).

Au niveau du site 8, qui par ailleurs possède de très faibles salinités, les concentrations en Ca et Mg sont plus importantes pour les échantillons les plus superficiels. Cette observation n'a été faite que pour ce site.

Enfin les comportements du sulfate et du bicarbonate ne sont pas toujours comparables d'un site à l'autre. Celui du sulfate est dans la majorité des cas très irrégulier, c'est à dire qu'aucune

tendance ne se dégage. Celui du bicarbonate est aussi assez irrégulier mais semble manifester une tendance à augmenter avec la profondeur.

3.2.2 Discussion

Le but de ce paragraphe est de discuter des éventuels phénomènes qui influencent l'évolution géochimique de l'eau interstitielle des argiles Champlain depuis le retrait des eaux marines. Nous avons déjà établi que la salinité des eaux profondes de la mer de Champlain devait être assez élevée, possiblement jusqu'à 27 ‰. Il est donc logique de penser que la salinité de l'eau interstitielle emprisonnée lors du dépôt (l'eau conée) possédait une salinité comparable. Au vu des profils de salinité actuels et même en considérant une salinité originelle moindre, il est manifeste que cette eau interstitielle a perdu une quantité importante des sels initialement présents, et l'on s'accorde à penser que les deux principaux phénomènes impliqués sont la diffusion et, selon les auteurs, l'advection. Nous reparlerons de cela plus en détail dans la section « modélisation ».

Rappelons que le retrait de la mer de Champlain, entre 10000 BP et 9300 BP, ne s'est pas accompagné de l'émersion immédiate des sédiments, mais a été suivie de l'invasion par un grand lac d'eau douce, le lac Lampsilis, qui a persisté jusqu'à 6700 B.P (Elson 1988).

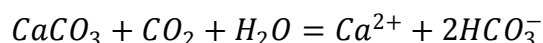
Autrement dit les sédiments marins se sont trouvés immergés par de l'eau douce pendant environ 3000 ans, période pendant laquelle la diffusion des ions contenus dans l'argile vers les eaux douces du lac a dû s'effectuer en continu, en plus vraisemblablement d'un lessivage dû à l'infiltration d'eau douce dans les argiles, ou d'une sortie d'eau interstitielle vers le lac, dépendamment du sens du gradient hydraulique qui n'est bien sûr pas connu et qui a pu en outre s'inverser plusieurs fois depuis.

A la suite de l'épisode du lac Lampsilis les sédiments se sont retrouvés émergés. Exposée ainsi aux précipitations et à l'érosion, le lessivage de l'argile a pu continuer.

Suite à cette émersion les horizons superficiels se sont retrouvés sous conditions oxydantes (au niveau de la zone vadose principalement) et ont subi une altération chimique plus importante que les horizons sous-jacents. Ces horizons altérés forment la croûte superficielle observée de nos jours de manière ubiquiste chez les argiles Champlain.

L'altération chimique des minéraux relâche différents ions dans la solution interstitielle. Les minéraux les plus facilement altérables sont par ordre d'altérabilité décroissante : les carbonates, les plagioclases calciques, les amphiboles (hornblende), la biotite/chlorite, les plagioclases sodiques, les feldspaths potassiques, la muscovite/illite, le quartz (Langmuir 1997).

Si le minéral primaire contient de l'aluminium, l'altération produit principalement des argiles; s'il contient du fer, il se forme des oxydes et hydroxydes de fer. La dissolution incongruente des plagioclases pour former de la kaolinite ajoute des ions Na et Ca dans la solution, Ca pouvant aussi être relâché par la dissolution des carbonates. Notons d'ailleurs qu'aux faibles profondeurs la dissolution des carbonates est favorisée par de fortes pressions partielles en CO₂ dues notamment à la respiration des organismes et la minéralisation de la matière organique (Drever 1988) selon l'équation (Appelo et Postma 1993):



L'altération de la biotite produit des ions Mg et K, Mg pouvant provenir également de la dissolution de ferro-magnésiens ou encore de la dolomite, tandis qu'une partie du potassium peut être relâché par les feldspaths potassiques.

La dissolution des silicates produit en outre de l'acide silicique.

Bien que ces réactions produisent peu d'ions en solution par rapport à la quantité initialement contenue dans l'eau de mer, leur contribution pourrait devenir remarquable dans le cas d'échantillons qui ont perdu beaucoup de salinité. C'est ce que l'on pourrait imaginer au niveau du site 8 qui présente des concentrations plus élevées en calcium et magnésium aux faibles profondeurs.

Par ailleurs nous avons remarqué que les sites qui possèdent les salinités les plus faibles sont aussi ceux pour lesquels les dépôts sont moins épais. La même observation a déjà été faite par Carson (1981). Les différences de puissance des sédiments ont deux origines :

- La topographie du substratum lors du dépôt de l'argile n'est pas plane et horizontale, donc les sédiments s'accumulent de manière préférentielle dans les points bas.
- L'érosion agit également de manière différentielle.

Quoi qu'il en soit, il est évident que le lessivage réduit plus rapidement la salinité dans un dépôt mince que dans un dépôt épais.

L'eau interstitielle contenue dans les argiles Champlain est ainsi une eau évoluée à partir d'une eau conée marine euhaline à polyhaline. Il est donc intéressant afin de mieux visualiser l'évolution de comparer les valeurs actuelles aux valeurs de l'eau de la mer de Champlain qu'on supposera l'équivalent de l'eau des océans actuels diluée pour obtenir une salinité de 27 ‰. La composition chimique d'une telle eau est fournie au tableau 3.1.

Tableau 3.1 : Composition chimique moyenne de l'eau de mer actuelle (1) (d'après Libes 1992) et d'une eau de mer d'une salinité de 27‰ (2).

Espèce ionique	Cl^-	Na^+	SO_4^{2-}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	K^+	HCO_3^-
Concentration¹ (g/kg)	19.344	10.773	2.717	1.294	0.412	0.399	0.142
Concentration² (g/kg)	14.923	8.311	2.096	0.998	0.318	0.308	0.110

La figure 3.6 présente les concentrations de l'eau interstitielle, normalisées par rapport à une telle eau de mer, en fonction de la profondeur, pour le site 3. Les mêmes types de représentations pour les autres sites sont placées en G.2.

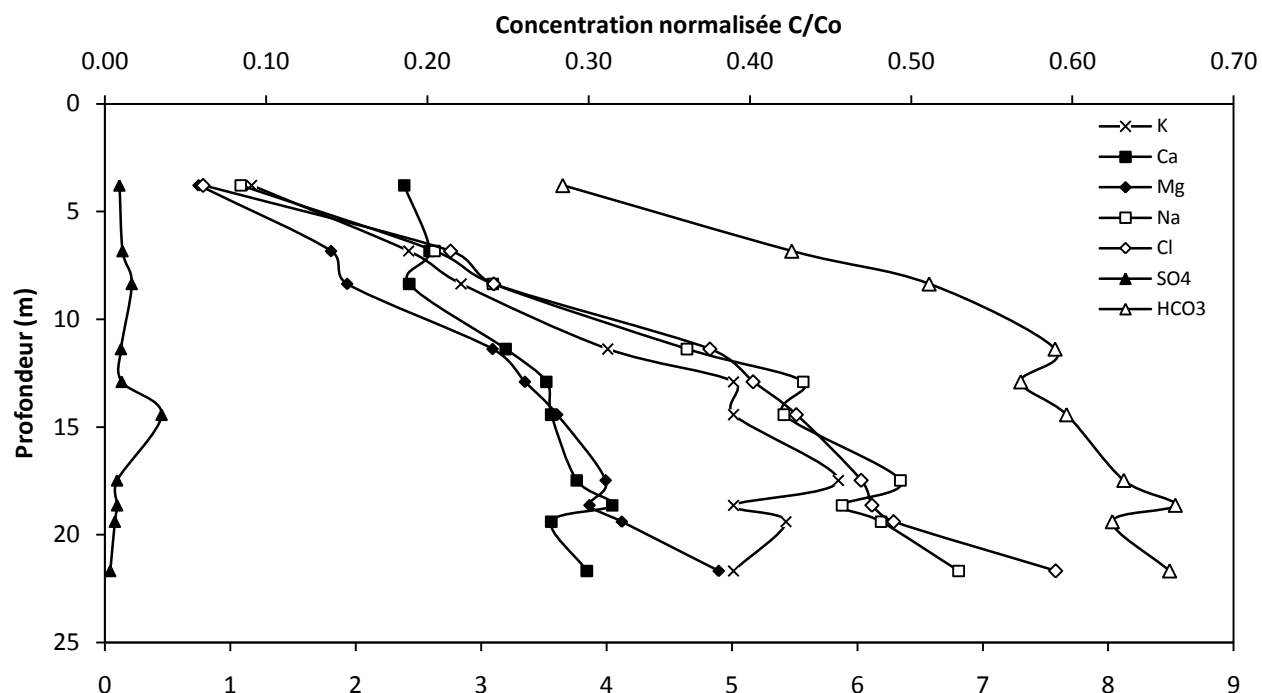
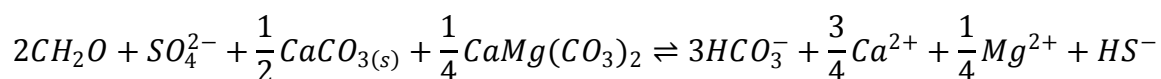


Figure 3.6 : Profils de concentrations des ions normalisées à celles d'une eau de mer hypothétique d'une salinité de 27‰, en fonction de la profondeur. Site 3. L'échelle horizontale à considérer pour HCO_3 est celle du bas.

Plusieurs points sont remarquables. Premièrement les concentrations en bicarbonate sont bien plus importantes que dans l'eau de mer, même aux faibles profondeurs. Deuxièmement les concentrations en sulfate sont quasiment négligeables par rapport à celles de l'eau de mer, même aux profondeurs importantes. Ces observations sont exactement en accord avec celles de Desaulniers et Cherry (1988) qui proposent d'ailleurs une explication : les faibles teneurs en sulfate sont le résultat de la réduction de ceux-ci par des bactéries sulfato-réductrices qui consomment la matière organique présente dans les argiles, ceci s'accompagnant d'une production de HCO_3 selon l'équation :



où CH_2O représente la matière organique labile. Cette réaction consomme également de la calcite et de la dolomite. Cependant cette étude n'est pas une étude microbiologique et il faut donc mettre ces propos au conditionnel.

Donovan et Lajoie (1979) proposent également que la réduction des sulfates conduit à la formation de monosulfures de fer métastables qui ultimement se transforment en pyrite. Ces monosulfures seraient responsables de la couleur noire des tâches fréquemment observées dans les argiles Champlain et associées à de fortes teneurs en matière organique. Ils se transforment très rapidement en hydroxydes de fer brun-rouge sous conditions oxydantes.

L'auréole d'altération visible sur la photographie de la figure 3.7 illustre bien ce phénomène (même si la disparition des monosulfures n'est pas associée ici à l'apparition de tâches rouges).

Il a donc été important lors des extractions de n'utiliser que le cœur préservé de l'échantillon quand la périphérie de ce dernier était altérée.

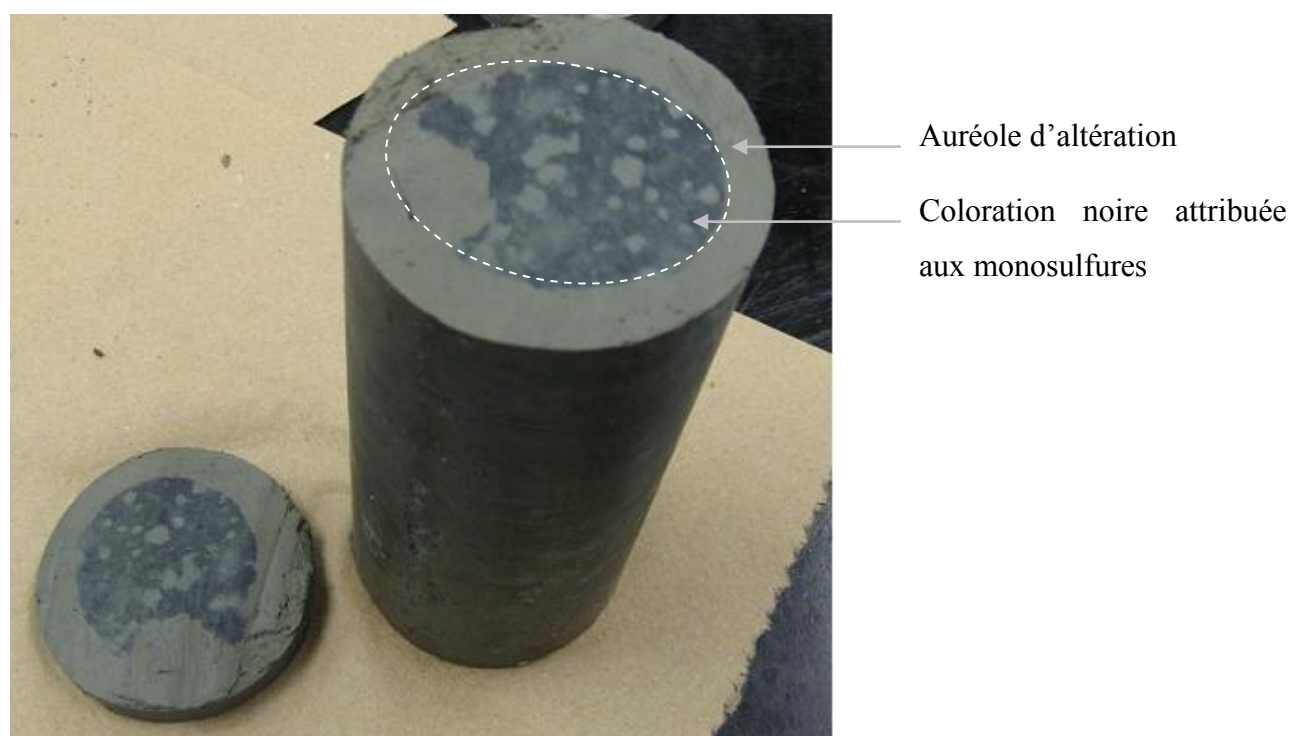


Figure 3.7 : Photographie d'un échantillon provenant du site 2 à 13 m de profondeur après 1 an de conservation à 4 °C, montrant la présumée auréole d'altération des sulfures.

Domenico & Schwartz (1998) rapportent par ailleurs que d'autres réactions de réduction peuvent être à l'origine de la production de bicarbonate, notamment la méthanogenèse bactérienne ou même la décarboxylation abiotique. Or un dégagement de gaz a été observé sur certains sites lors

du forage. Tout porte donc à croire que ce gaz naturel est également un produit de réduction, probablement du méthane.

Les concentrations en Na et Cl augmentent quant à elles jusqu'à plus de 50 % de celles de l'eau de mer tandis que les concentrations en Ca et Mg atteignent des proportions moins élevées. Les proportions en K suivent à peu près celles en Na. La perte de salinité n'est donc pas équitable, à moins d'imaginer une eau de mer avec des concentrations initiales différentes, mais cette hypothèse est très peu probable. D'autres facteurs doivent donc intervenir.

L'adsorption des cations bivalents suite à l'emprisonnement de l'eau pourrait peut-être causer une diminution apparente de leur concentration d'autant que nous avons montré par les essais d'extraction à hautes pressions que ceux-ci semblent plus fortement adsorbés et en plus grand nombre que les espèces monovalentes. Autrement dit l'affinité supérieure de Ca et Mg par rapport à Na et K pour les sites d'échange pourrait expliquer en partie les profils observés.

C'est également cette raison qui est proposée par Cloutier (2004) pour expliquer la décroissance du rapport $\frac{Ca+Mg}{2*(Na+K)}$ au cours de l'évolution géochimique de l'eau circulant dans le roc sous-jacent aux argiles. Il suggère en effet que l'eau de recharge de l'aquifère, de type Ca-Mg-HCO₃, évolue progressivement en une eau de type Na-HCO₃ par suite d'échanges cationiques entre Na et les bivalents.

La précipitation de carbonates est également une explication plausible compte tenu que les indices de saturation de la calcite et de la dolomite sont à peu près nuls à 3.8 m mais deviennent de plus en plus positifs avec la profondeur, pour atteindre une valeur supérieure à 3 pour la dolomite et supérieure à 2 pour la calcite. En faisant suffisamment confiance aux analyses du laboratoire on pourrait même aller jusqu'à interpréter le fait que la concentration normalisée en calcium soit à presque 20% à la profondeur de 3.8 m tandis que celles des autres ions sont à moins de 10 % : en effet l'indice de saturation est légèrement négatif pour la calcite (il doit donc y avoir dissolution de la calcite donc production d'ion Ca²⁺ en solution) tandis que celui de la dolomite est légèrement positif (précipitation). Cela est valable également pour le site 2 mais semble quand même assez spéculatif vu que les mêmes profils sont observés au site 1 pour lequel les indices de saturation sont partout positifs.

De manière générale, les mêmes constatations ont été faites pour les sites 2, 4, 6, 9. Une légère différence pour le site 9 est que les concentrations en calcium augmentent cette fois autant que celles en sodium, ce qui pourrait refléter le fait que les indices de saturation des carbonates sont ici négatifs sur presque toute la colonne d'argile. Rappelons que nous ne disposons pas de valeurs pour le calcium pour les sites 4 et 6 (nous pourrions les estimer en considérant l'électroneutralité, mais pas de manière précise compte tenu des incertitudes pour les autres ions).

La situation au site 1 diffère en cela que les concentrations normalisées du sulfate sont du même ordre de grandeur que celles des autres espèces. Cela peut être interprété par une non activité locale de la sulfato-réduction ou bien par une réoxydation *ex situ* des sulfures.

La situation pour les sites 7 et 8 est quant à elle très différente des autres. D'une part la salinité y est beaucoup plus réduite et d'autre part les concentrations normalisées en Na et Cl ne sont plus supérieures à celles en Ca. Pour le site 8, la concentration en Cl est même inférieure à celle en Mg. Par contre les concentrations en bicarbonate restent importantes avec une légère baisse pour le site 7. Celles en sulfate sont faibles pour le site 8 mais comparables aux autres pour le site 7. Ces deux sites sont également les seuls où les indices de saturation de tous les carbonates sont négatifs quelle que soit la profondeur.

L'ensemble de ces informations signifie donc qu'il y a une évolution de la perte de salinité en fonction de son intensité. Au début du processus la perte en calcium et en magnésium est plus importante que pour les autres ions (du moins la perte apparente), puis la perte en chlore et en sodium devient comparable voire supérieure en fin de processus. Les concentrations en bicarbonate restent importantes mais diminuent quand même quand la perte de salinité devient très forte, fait nécessaire à ce stade pour que l'électroneutralité soit respectée. Quoiqu'il en soit il y a toujours un gain de bicarbonate par rapport à l'eau de mer d'origine.

Suite à ces quelques considérations, il nous faut maintenant rappeler qu'un des phénomènes prépondérant dans l'évolution géochimique d'une eau interstitielle est la migration des ions, associée ou non aux mouvements d'eau. Il est effectivement logique que la perte de salinité soit inégale dépendamment de l'espèce considérée dans la mesure où les coefficients de diffusion ainsi que les interactions électrochimiques qu'ils subissent ne sont pas les mêmes. Mais gardons ce fait en tête pour un débat ultérieur.

Considérons maintenant une autre approche en utilisant une représentation très parlante : le diagramme de Piper.

Ce type de diagramme a été proposé par Piper (1944) pour représenter la chimie d'une eau et permet surtout de bien visualiser l'évolution géochimique générale. La figure 3.8 présente le diagramme de Piper pour le site 2. Les diagrammes pour les autres sites sont placés en annexe G.3.

Sur celui-ci figurent les points correspondants aux échantillons aux différentes profondeurs - y compris l'échantillon prélevé dans le puits, c'est à dire au niveau du roc. Y figurent aussi 2 points correspondants aux précipitations du Nord-Est américain (Berner et Berner 1996) (c'est à dire dont la chimie est sûrement proche de celle des précipitations au niveau du site d'étude) ainsi que le point correspondant à l'eau de mer. Nous pouvons constater une nette évolution des proportions des différents ions avec la profondeur. L'eau interstitielle profonde est de type Na-Cl tandis que l'eau superficielle se rapproche du type Ca-HCO₃.

Ceci illustre bien le fait que l'évolution géochimique de cette eau n'est pas due à une simple dilution, ce qui serait le cas s'il n'y avait pas d'interaction entre l'eau et les minéraux ni de phénomènes de diffusion, autrement dit si le phénomène d'advection seul opérait. En outre l'évolution ne semble pas dirigée vers les pôles correspondant aux précipitations américaines (cela est encore plus clair pour les autres sites, voir annexe G.3).

Par ailleurs il apparaît que l'eau profonde se rapproche du pôle « eau de mer », mais n'y est cependant pas superposée, confirmant que cette eau a également subi une évolution.

En considérant le triangle des anions nous voyons que la proportion de Cl diminue au profit du bicarbonate. Ceci illustre le point déjà soulevé que la concentration en Cl diminue fortement tandis que celle en bicarbonate diminue beaucoup moins vite, voire reste constante dans certains cas. Du côté des cations nous observons, pour l'échantillon le plus superficiel uniquement, une baisse de la proportion en Na au profit du Ca. Ces observations générales s'appliquent à tous les sites, excepté le site 8 pour lequel l'eau est de type Na-HCO₃ en profondeur et cations mixtes-HCO₃ en surface.

Le site 5 montre des variations considérables mais une confiance modérée y est attribuée du fait des forts écarts à l'électroneutralité.

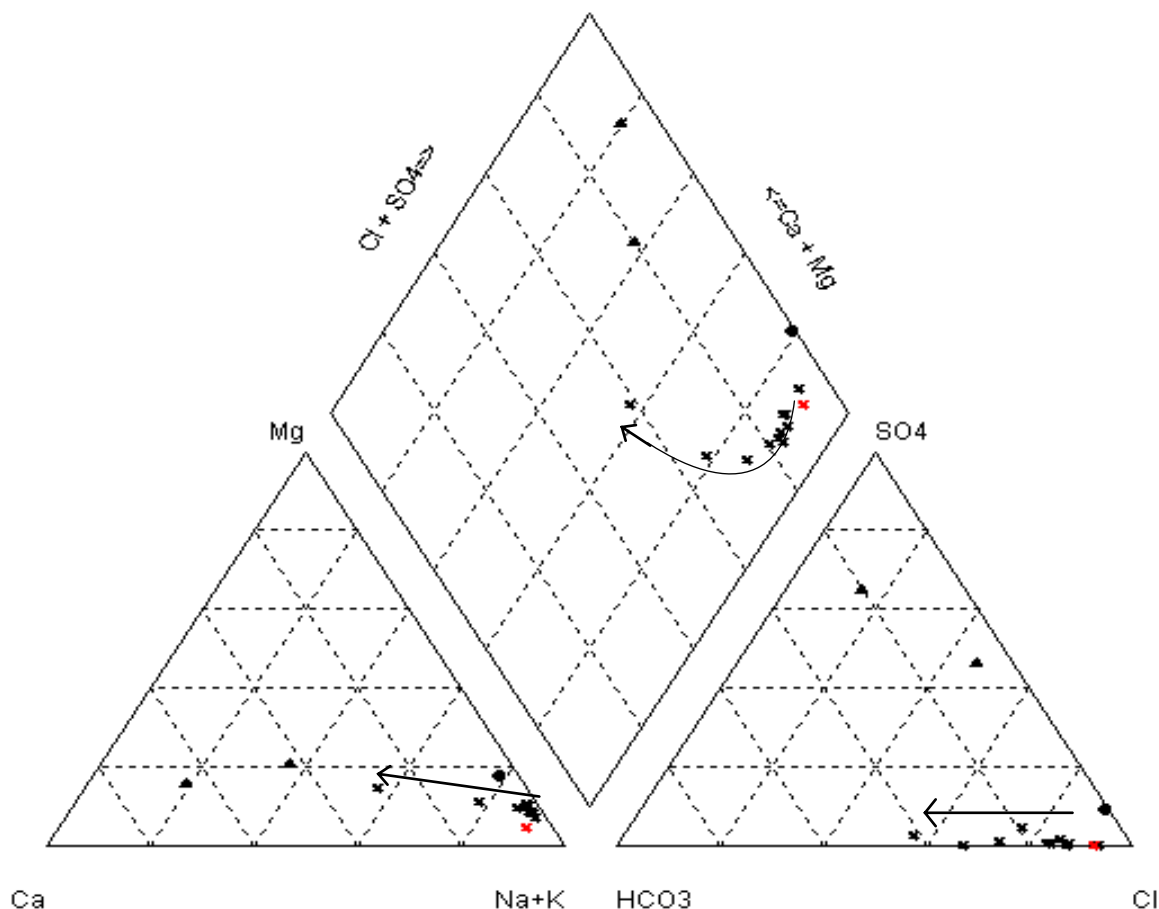


Figure 3.8 : Diagramme de Piper du site 2. Les croix noires correspondent aux échantillons issus de l'argile, la croix grise correspond à l'échantillon prélevé directement dans le puits, le rond correspond à l'eau de mer et les triangles aux précipitations observées au Nord-est des États-Unis. Les flèches soulignent l'évolution depuis les échantillons les plus profonds vers les plus superficiels.

3.3 Essai de lessivage

3.3.1 Suivi de l'essai : résultats et interprétations

La figure 3.9 présente les résultats obtenus pour les 3 principaux échantillons testés. Les essais ont pu se poursuivre 5 mois sans interruption, jusqu'à une panne du compresseur. Du fait des différences de gradients et conductivités hydrauliques, les volumes d'eau obtenus sont très variables d'un échantillon à l'autre. Ainsi l'essai 2 a fourni l'équivalent de presque 5.5 volumes des pores (Vp), l'essai 1 l'équivalent de 2.5 Vp et l'essai 3 l'équivalent de seulement 1.5 Vp.

Mais cela nous a quand même permis de comprendre un peu mieux le comportement de l'argile face au lessivage.

Les concentrations sont normalisées aux concentrations initiales c'est à dire aux concentrations des premiers volumes recueillis. Celles-ci sont fournies par le tableau 3.2.

Tableau 3.2 : Concentrations initiales (mg/L) des échantillons utilisés pour les essais de lessivage.

Espèce ionique	Na	K	Ca	Mg	HCO₃	Cl	SO₄
Essai 1	2610	78.5	142	162	1300	4600	17
Essai 2	2223	68.9	63.5	136	850	3500	9
Essai 3	3367	105	103	223	630	5300	130

Au premier coup d'œil, quelques remarques générales se dégagent. Tout d'abord la vitesse d'évacuation des ions est variable. Par exemple Na et K se comportent de manière similaire mais sont évacués bien moins vite que tous les autres ions excepté HCO₃ dont nous discuterons le cas dans quelques lignes. Or nous savons que les coefficients de diffusion des ions monovalents sont plus importants que ceux des ions bivalents. Donc, à mesure que l'eau interstitielle devient de plus en plus diluée vers la tête de l'échantillon, il se crée un gradient de concentration qui conduit à la migration des ions des horizons inférieurs, plus concentrés, vers les horizons supérieurs, moins concentrés, par le biais du phénomène de diffusion, et ce, de manière plus rapide pour les monovalents que pour les bivalents.

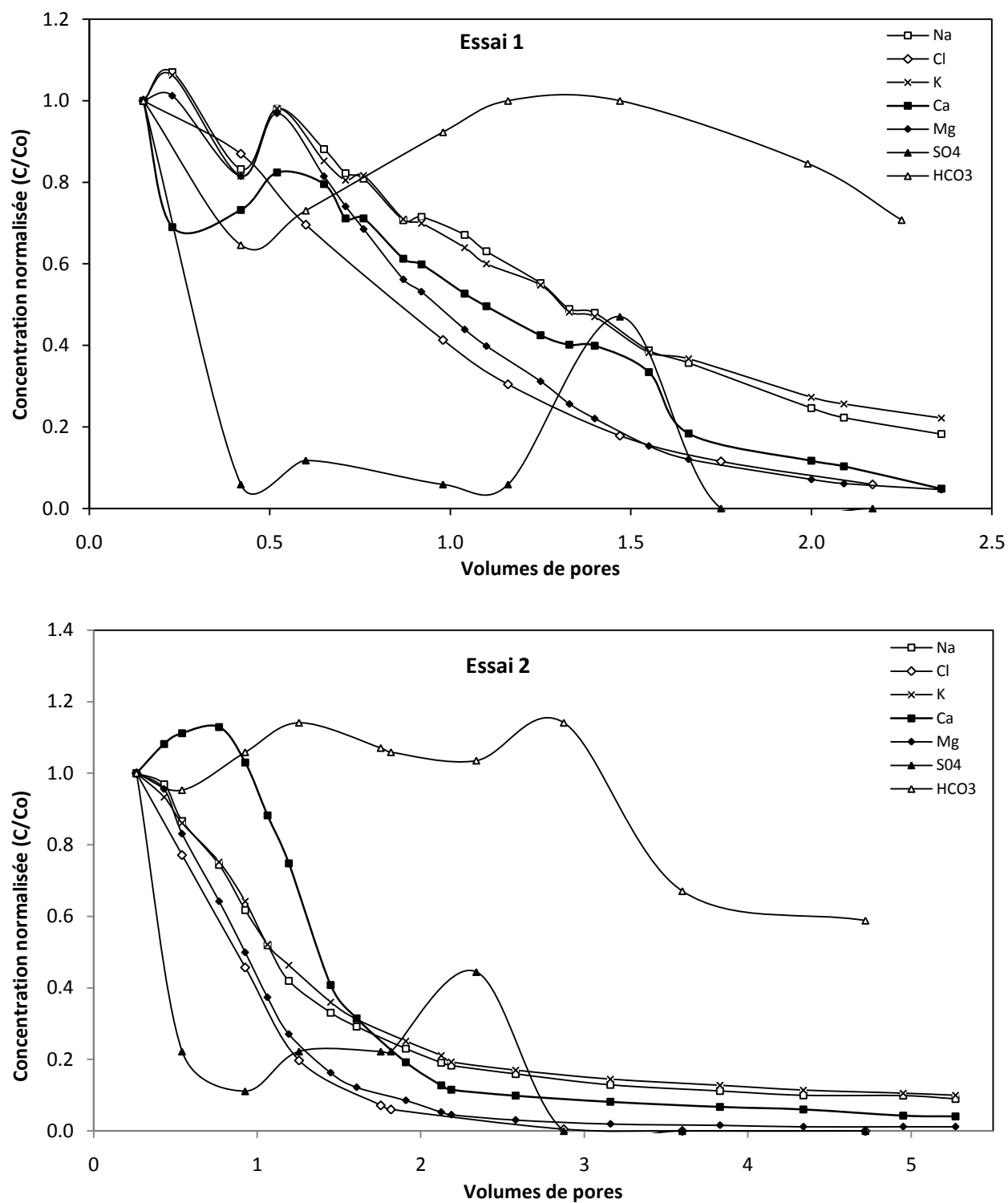


Figure 3.9 : Concentrations normalisées en fonction du nombre de volumes de pores lessivés. L'échelle verticale à considérer pour HCO_3 est celle de droite.

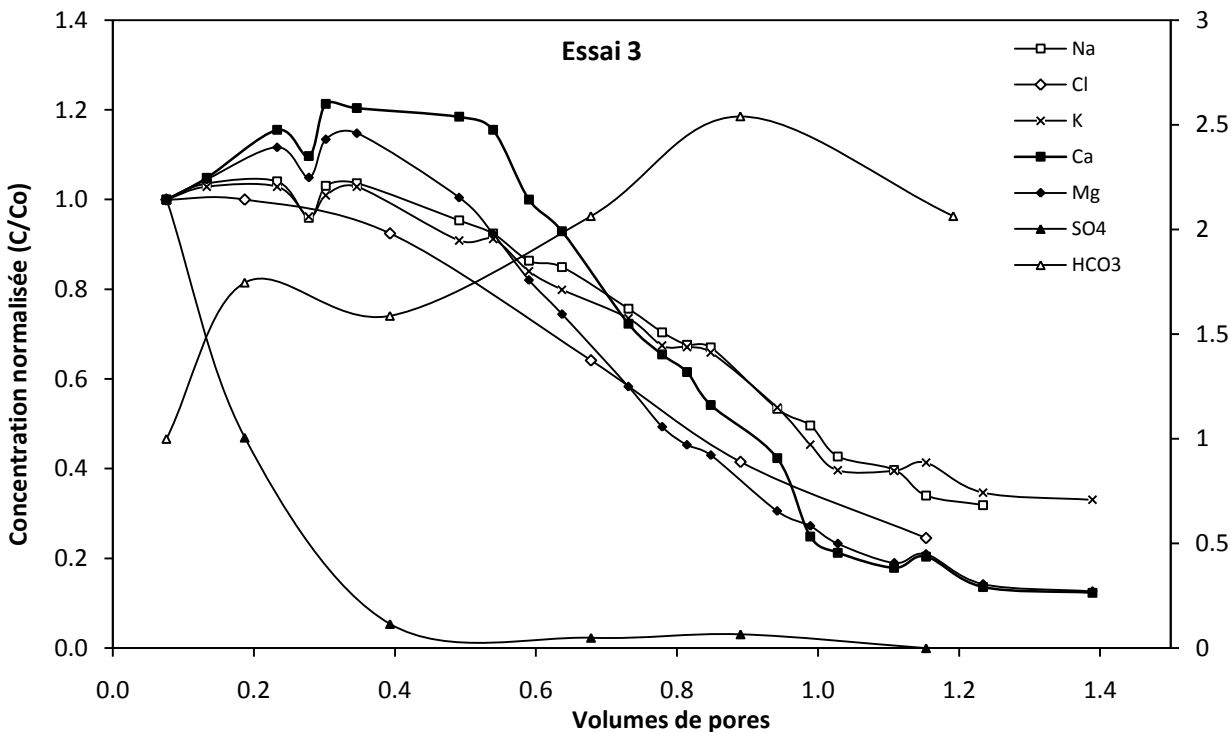


Figure 3.9 (suite et fin) : Concentrations normalisées en fonction du nombre de volumes de pores lessivés. L'échelle verticale à considérer pour HCO_3 est celle de droite.

Il est donc logique que Na et K soient moins rapidement lessivés que Ca et Mg, car leur lessivage est atténué par la diffusion. Par contre cela n'explique pas pourquoi Cl est évacué plus rapidement alors que son coefficient de diffusion est comparable à ceux de Na et K. Cela pourrait être dû au fait que Cl est un élément conservatif tandis que les cations sont impliqués dans différents phénomènes physico-chimiques. Les interactions électrochimiques tels les phénomènes de sorption pourraient notamment provoquer un certain « retard » des cations par rapport à Cl.

La taille des pores peut également être un élément d'influence en s'opposant au déplacement des plus gros ions par exemple. En effet Cl possède le plus petit rayon atomique de tous les ions majeurs considérés.

Par ailleurs le comportement des différentes espèces n'est pas toujours univoque et présente parfois quelques fluctuations qui témoignent vraisemblablement d'inhomogénéités locales au sein de l'échantillon, ce qui est tout à fait possible même à petite échelle pourvu que l'électroneutralité soit respectée. On constate par exemple pour l'échantillon 09R1555-1570

(essai 2) que la concentration en calcium dans l'eau de lessivage augmente jusqu'à 0.8 Vp puis diminue normalement par la suite, ce qui serait fort étonnant si la concentration initiale était homogène au sein de l'échantillon d'argile.

Les comportements du sulfate et du bicarbonate sont quant à eux plus inattendus. En effet la concentration en bicarbonate dans le lixiviat augmente significativement à mesure que l'échantillon est lessivé, tandis que celle en sulfate diminue dramatiquement dès le début de l'essai. Il semble donc qu'il y ait production de bicarbonate et consommation de sulfate. Ces deux éléments réunis constituent, comme nous l'avons déjà vu, un indice d'une activité bactérienne sulfato-réductrice (Desaulniers et Cherry 1988; Donovan et Lajoie 1979). Or un précipité brun-jaune s'est effectivement développé dans la plupart des échantillons aqueux. L'observation microscopique d'un tel précipité est présentée par la photographie de la figure 3.10. Nous y observons de nombreux microorganismes verdâtres unicellulaires plus ou moins circulaires capables de se déplacer. Aucune identification précise de ces microorganismes n'a pu être établie mais nous avons ici la preuve directe que les argiles Champlain sont hôtes d'une activité microbienne importante. Néanmoins nous avons pu remarquer que les premiers volumes d'eau recueillis étaient bien moins riches en microorganismes que les suivants. Il semble donc qu'il y ait une rapide prolifération de ces microorganismes au début de l'essai. Ceci pourrait être la conséquence du changement de température de l'échantillon (celui-ci se trouvant à 4°C avant le début de l'essai et 25°C après) ou même du développement de nouvelles populations microbiennes capables également de minéraliser la matière organique. Cette dernière possibilité expliquerait d'ailleurs pourquoi il y a encore production de bicarbonates même après consommation de tous les sulfates. En outre d'autres microorganismes à l'aspect différent (blanc et en forme de bacille) ont effectivement été observés mais nous ne disposons pas de photographies.

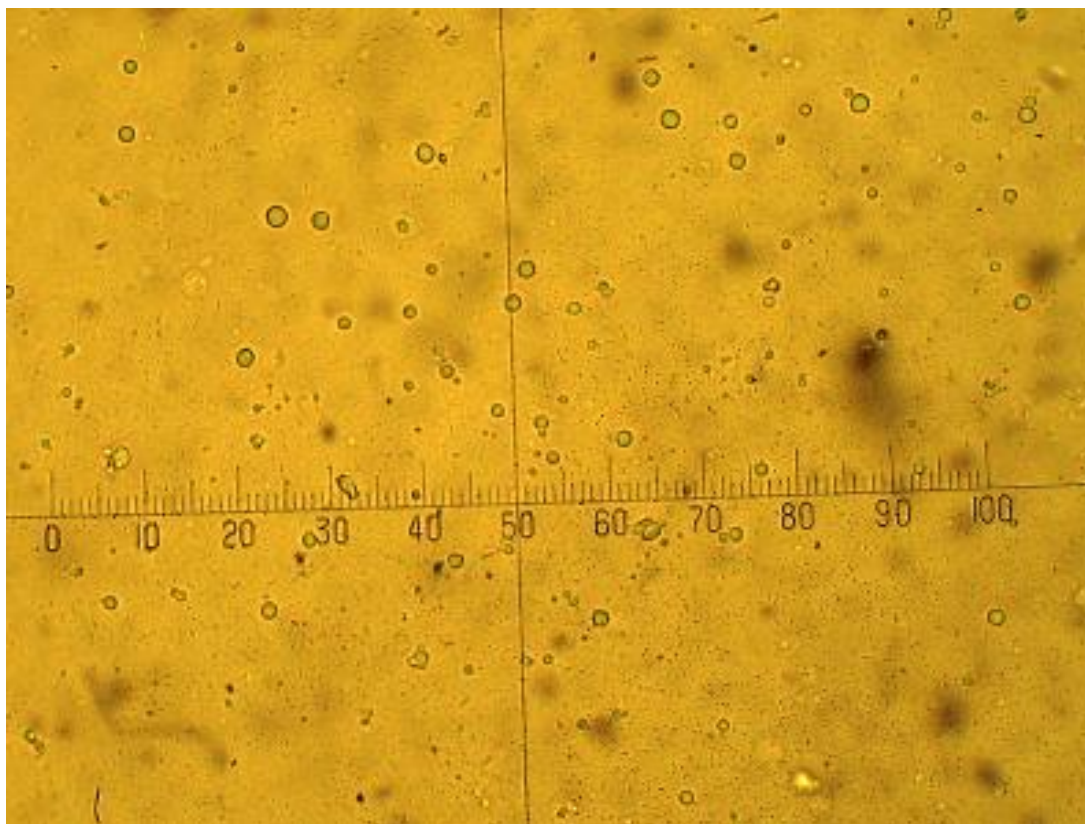


Figure 3.10 : Observation au microscope optique de microorganismes présents dans l'eau de lessivage. Grossissement 400X.

Outre l'influence que cette production de bicarbonate peut avoir sur la chimie générale de la solution, soulignons que cela peut également poser problème dans l'estimation de l'âge de l'eau par la méthode des isotopes du carbone. En effet Benabdallah (in press) qui travaille sur les mêmes argiles a constaté des anomalies dans les analyses du ^{14}C appliquées au carbone inorganique (bicarbonate essentiellement) qui fournissent des âges souvent trop importants, surtout pour les échantillons superficiels. Or le bicarbonate excédentaire provient de la dégradation de la matière organique présente dans les argiles, matière organique qui possède donc un âge compris dans l'intervalle de l'épisode marin c'est-à-dire, entre 12000 et 9000 ans B.P environ. Autrement dit la production de bicarbonate en solution conduit systématiquement à une surestimation des âges ^{14}C qui devraient normalement être la combinaison des âges ^{14}C issus des bicarbonates initialement présents dans la mer de Champlain et de ceux présents dans les eaux météoriques.

Un autre fait remarquable et connu de la communauté scientifique (Malusis et al. 2001; Mitchell et Soga 2005) est la diminution de la conductivité hydraulique de l'argile avec le lessivage des ions. Cela est très manifeste pour l'essai 2 (figure 3.11) pour lequel la baisse devient très importante à partir de 4 Vp. Le phénomène serait du à la réduction de l'épaisseur de la double couche cationique diffuse qui constitue une couche d'eau immobile et donc à la réduction de l'espace poreux disponible pour l'écoulement de l'eau.

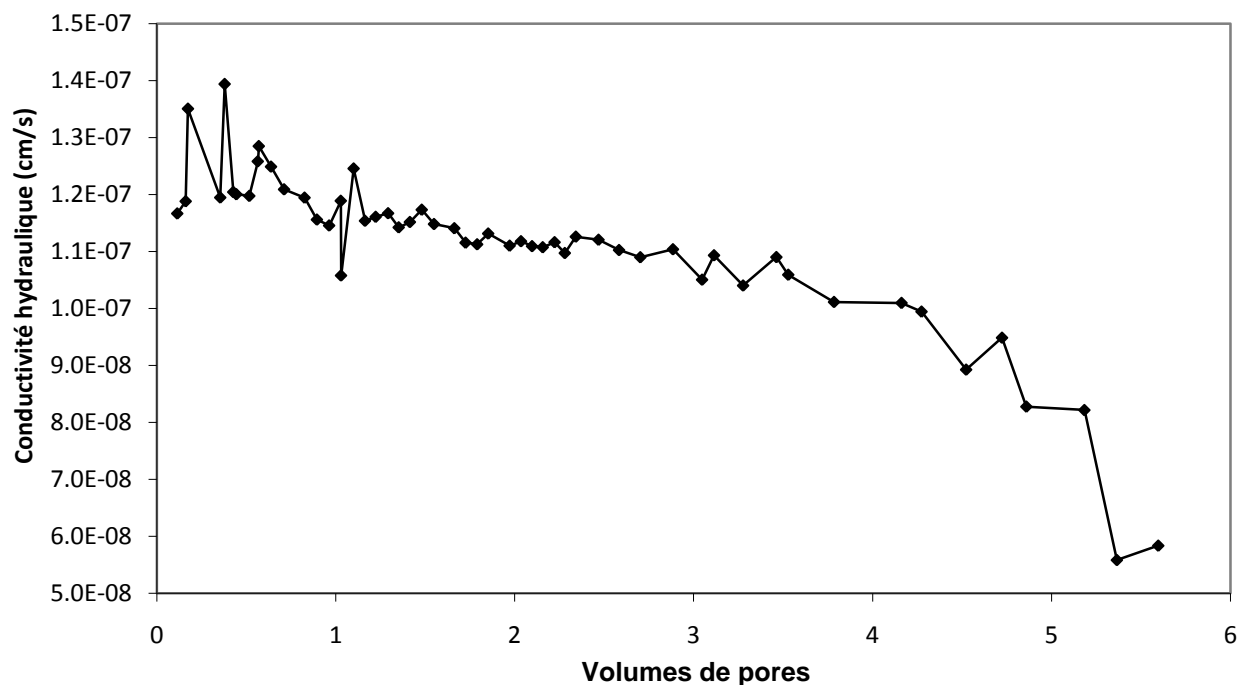


Figure 3.11 : Conductivité hydraulique de l'argile en fonction du nombre de volume de pores lessivés. Essai 2.

3.3.2 Extraction finale

Après la panne du compresseur, il a été possible d'effectuer des extractions sur les échantillons des essais 2 et 3 qui étaient encore intacts : une extraction globale pour l'essai 2 (voir résultats au tableau 3.3) à comparer avec les valeurs correspondant au dernier volume d'eau recueilli lors de l'essai de lessivage, et 3 extractions sur 3 tranches de 5 mm chacune pour l'essai 3 (figure 3.12).

Tableau 3.3 : Concentrations (mg/L) dans le lixiviat en fin d'essai et dans l'eau interstitielle après extraction à basse pression.

Espèce ionique	Na	K	Ca	Mg	HCO₃	Cl	SO₄
Lixiviat à 5.3 Vp	199	6.86	2.60	1.60	500	1	< 1
Extraction finale	118	9.99	4.89	3.98	290	20	18

Des résultats du tableau 3.3 ressortent deux observations :

- La concentration en bicarbonate est nettement plus faible dans l'eau d'extraction que dans l'eau de lessivage et inversement pour celle en sulfate.
- Les concentrations de tous les autres ions exceptée celle en Na sont plus fortes dans l'eau d'extraction.

Nous pourrions donc supposer que la production de bicarbonate a lieu, en partie, à l'intérieur même du sac de réception du lixiviat qui constituerait donc un milieu favorable à la croissance bactérienne. Néanmoins ne nous avançons pas trop car cette observation n'a pas été faite sur l'échantillon de l'essai 3 (voir figure 3.12).

Pour ce qui est de la deuxième constatation, il est assez difficile de se prononcer mais il est clair que s'il y a réellement production de bicarbonates à l'intérieur du sac les équilibres physico-chimiques sont modifiés influençant par suite les concentrations « apparentes ».

Dans tous les cas il serait prudent de ne pas tirer de conclusions trop hâtives car les résultats de la figure 3.12 sont en contradiction avec ce qui a été dit précédemment. En effet les concentrations sont cette fois plus importantes dans le lixiviat que dans l'eau d'extraction, excepté pour le sulfate.

Nous pouvons en plus ici analyser la répartition des ions au sein de l'échantillon après un lessivage d'environ 1.4 Vp, ce qui correspond au lessivage qu'aurait subi une colonne d'argile de 26 m et de même conductivité hydraulique (7×10^{-10} m/s en moyenne) soumise à un gradient hydraulique de 0.1 depuis le retrait de la mer de Champlain (10000 ans). L'allure des courbes de concentration normalisée correspond qualitativement assez bien aux comportements observés au niveau des sites les plus lessivés (excepté pour les faibles profondeurs) c'est à dire les sites 7 et 8.

En effet si l'on exclut le calcium dont les concentrations sont trop faibles, les autres ions sont répartis de la manière qu'*in situ* avec une prédominance du bicarbonate, suivi par le potassium et le sodium nettement devant le Cl, le magnésium et le sulfate. Cependant les valeurs absolues C/C_0 correspondent plutôt à celles observées au niveau des sites moins lessivés.

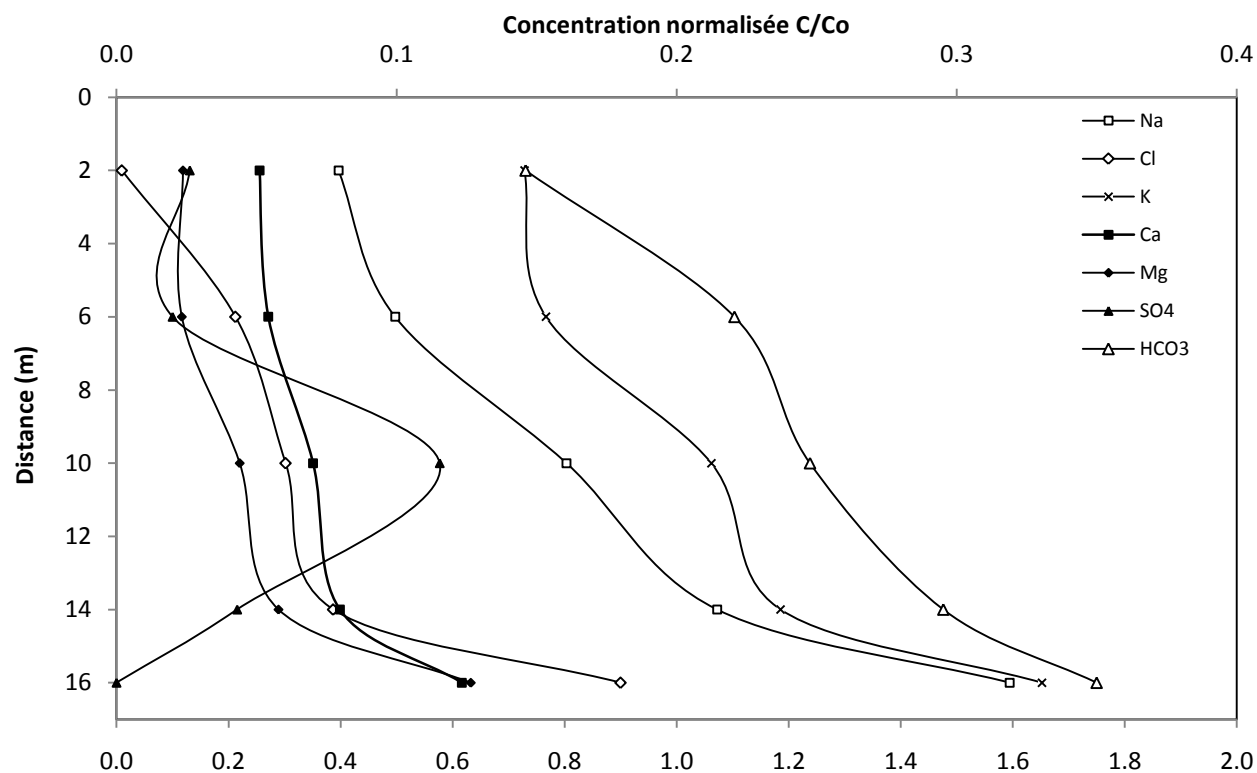


Figure 3.12 : Profil de concentrations à l'intérieur de l'échantillon après lessivage de 1.4 Vp. Essai 3. Les valeurs à 16 cm correspondent en fait au dernier échantillon issu du lessivage. L'échelle à considérer pour HCO_3 est celle du bas.

CHAPITRE 4. MODÉLISATION

Maintenant que nous disposons de données expérimentales, il convient de s'intéresser à la création d'un modèle permettant d'expliquer les observations. Le but d'un tel modèle est de déterminer les paramètres principaux qui influencent la géochimie de l'eau interstitielle afin de pouvoir comprendre et prédire son évolution.

Précisons que « la modélisation des profils géochimiques de l'eau interstitielle des argiles marines » fait partie des recommandations de la thèse de Cloutier (2004) en ce sens qu'elle pourrait permettre de « quantifier la contribution des argiles à la salinité du système aquifère » que constitue le roc.

Nous nous intéresserons dans un premier temps au développement d'un modèle de l'essai de lessivage effectué en laboratoire qui mènera dans un second temps à la modélisation du phénomène *in situ*.

4.1 Le logiciel

Le logiciel utilisé pour cette étude, PHREEQCv.2®, est une application fournie gratuitement par l'USGS (Parkhurst et Appelo 1999). L'avantage majeur de PHREEQC sur son prédécesseur PHREEQE est la possibilité de prendre en compte le transport advectif, c'est-à-dire les mouvements d'ions associés aux mouvements d'eau, en plus du transport diffusif. Le logiciel est également capable de modéliser simultanément les échanges ioniques, les équilibres avec les phases minérales et les considérations cinétiques.

4.2 Modélisation de l'essai de lessivage

4.2.1 Modèle de base

Le modèle présenté ici a été réalisé en se basant sur les paramètres physico-chimiques de l'essai 2 déterminés au laboratoire, à savoir la chimie initiale de l'eau interstitielle, la porosité, la vitesse d'écoulement et la capacité d'échange cationique. Dans un premier temps nous ne prenons pas en compte la minéralogie de l'argile et les phénomènes de précipitation/dissolution.

Les autres paramètres tels que les coefficients de diffusion de chaque ion ou encore les constantes d'équilibre sont définis dans la base de données du logiciel.

Nous assimilons l'échantillon d'argile à une juxtaposition de 20 cellules de longueur et de propriétés (dispersivité, porosité) identiques. L'écoulement est unidimensionnel. La composition chimique initiale de l'eau interstitielle est considérée homogène et égale à la concentration initiale obtenue lors de l'essai au laboratoire.

L'algorithme utilisé est détaillé en annexe H.1 et les résultats sont présentés sur la figure 4.1.

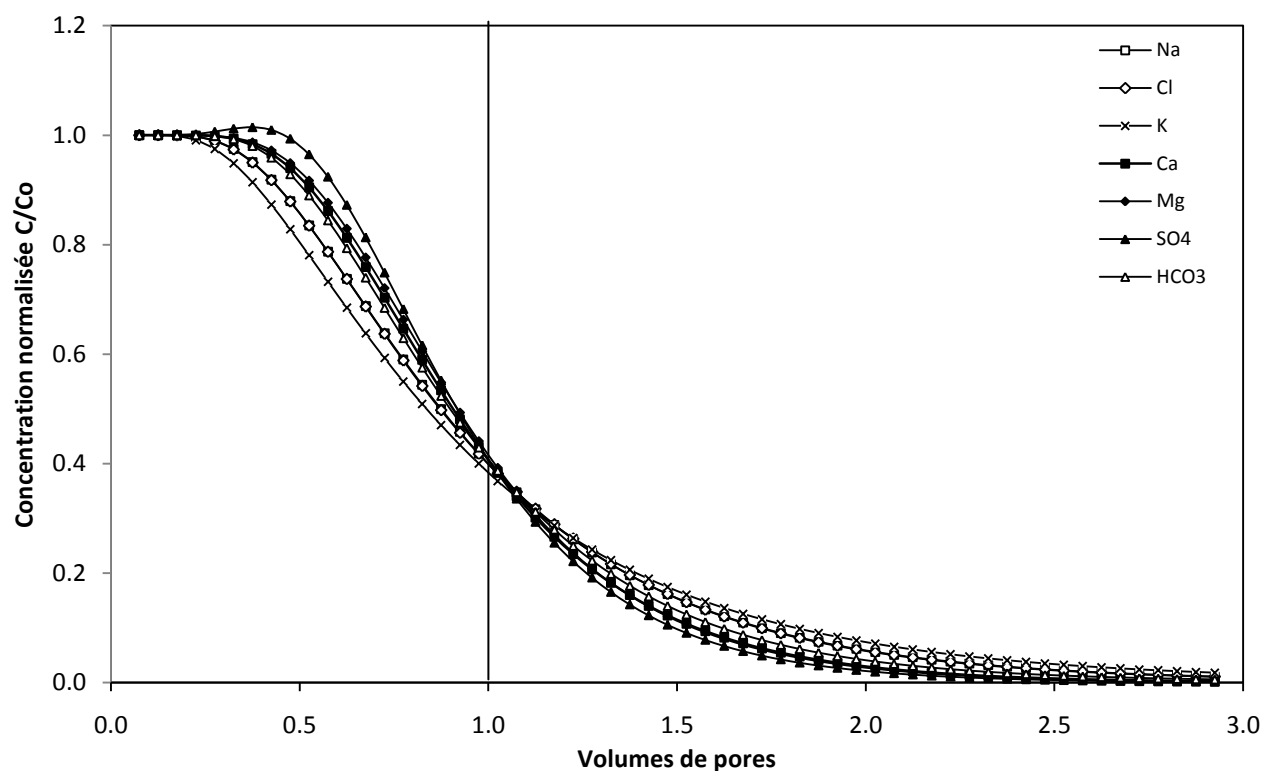


Figure 4.1 : Modélisation de l'essai de lessivage avec les paramètres de l'essai 2.

Selon le logiciel les comportements des ions sont assez comparables.

Si le modèle ne prenait en compte que l'advection, nous observerions simplement un « saut » et tous les rapports C/C_0 passeraient brutalement de 1 à 0 au bout d'1 Vp. Mais du fait de la dispersion l'évacuation est beaucoup plus progressive et les concentrations dans le lixiviat commencent à diminuer rapidement après le début de l'essai. En outre, en raison de coefficients de diffusion différents, les ions sont lessivés à des vitesses différentes. Il s'agit du même phénomène que celui observé lors des essais avec cependant quelques divergences.

Au niveau du modèle toutes les courbes se croisent au niveau du point ($V_p=1$; $C/C_0=0.4$) alors qu'expérimentalement certaines courbes ne se croisent parfois même pas. La seule espèce dont le

comportement correspond très bien avec le modèle est le chlore. De plus le modèle prédit qu'au bout de 2.5 Vp tous les ions sont complètement évacués tandis qu'expérimentalement Na et K ont encore des concentrations de l'ordre de 0.1Co.

Par ailleurs, les coefficients de diffusion « apparents » observés au niveau du modèle ne correspondent généralement pas complètement avec l'expérimental. Le potassium par exemple possède pour le modèle le coefficient de diffusion « apparent » le plus élevé (ce qui se manifeste par un aplatissement plus important de la courbe de lessivage), et le sulfate le plus faible, ce qui n'est pas le cas expérimentalement.

Les coefficients de diffusion effectifs (D_e) sont calculés par le logiciel à partir des coefficients de diffusion globaux dans l'eau pure (D_w , fournis par le tableau 4.1) à partir de la relation suivante : $D_e = D_w * n^p$ où n est la porosité et p un exposant fixé par l'expérimentateur. D_e est donc proportionnel à D_w (ce qui suppose implicitement qu'on ignore l'effet Donnan). Au vu des valeurs de ces coefficients, c'est donc Cl qui devrait migrer le plus rapidement, suivi de K puis Na. Or les résultats du modèle montrent que Cl se comporte comme Na. De même SO_4 possède en fait un coefficient plus élevé que Ca et Mg mais diffuse moins vite qu'eux. Il semble donc qu'il existe un retard relatif à la diffusion des anions sur les cations.

Tableau 4.1 : Coefficients de diffusion globaux des ions majeurs utilisés par PHREEQC.

Espèce ionique	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻
Coefficient de diffusion (10 ⁻⁶ cm ² /s)	13.3	19.6	7.93	7.05	20.3	10.7	11.8

Par ailleurs la concentration en sulfate augmente légèrement en début d'essai. Cela est vraisemblablement dû à des phénomènes électrochimiques pris en compte par le logiciel, telle la satisfaction de l'électroneutralité.

Quoi qu'il en soit, les prédictions théoriques et les résultats expérimentaux diffèrent quelque peu. Comme nous l'avons vu, le modèle n'est pas applicable dans notre cas pour le sulfate et le bicarbonate pour cause semble-t-il d'activité microbienne. Or le comportement d'un ion conditionne dans une certaine mesure le comportement des autres et la production importante de HCO₃ au cours du lessivage a vraisemblablement un impact considérable sur la migration de tous les ions et sur les équilibres chimiques.

Mais même sans considérer cela il est difficile d'obtenir un modèle très proche de la réalité pour toutes les espèces car de nombreux paramètres s'éloignent du cas théorique idéal et interagissent. La concentration initiale n'est apparemment pas réellement homogène et il se peut que de nombreux phénomènes secondaires non pris en compte dans ce modèle de base s'additionnent, comme les phénomènes de dissolution/précipitation, d'oxydo-réduction ou encore diverses interactions électrochimiques. L'activité microbiologique également est susceptible d'influencer la concentration de toutes les espèces dans la mesure où nous ne connaissons pas la nature exacte des microorganismes en présence ni leur métabolisme.

4.2.2 Analyse de sensibilité

Bien que la modélisation numérique du système s'avère assez complexe, essayons d'éclaircir quelques points en effectuant une analyse de sensibilité du modèle. Cette démarche consiste à faire varier les paramètres un à un afin de mieux comprendre leur impact et ceux qui sont prépondérants.

4.2.2.1 Interactions avec les phases minérales

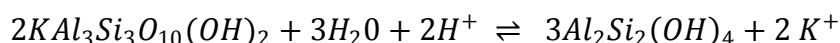
Au vu de la durée de l'essai on peut, en première approximation, négliger la plupart des réactions chimiques susceptibles de se produire à plus long terme. En effet même si la solution interstitielle n'est pas à l'équilibre avec les différentes phases, la quantité de matière solubilisée où précipitée reste à priori négligeable dans la plupart des cas, surtout en début d'essai où les concentrations dans l'eau sont de toute façon importantes. Nous présentons cependant à la figure 4.2 la position de quelques échantillons dans le diagramme de phases microcline/muscovite/kaolinite. Celui-ci montre que l'eau issue des extractions à basses pressions se situe dans le domaine de stabilité de la microcline; donc la muscovite et la kaolinite sont instables à long terme. Cependant il faut noter que nous avons « zoomé » sur la zone du point triple mais qu'en réalité ces échantillons sont très proches de l'équilibre. Il est également intéressant de remarquer que l'eau issue du lessivage passe progressivement du domaine de stabilité de la microcline à celui de la kaolinite en passant par celui de la muscovite.

Les réactions correspondantes sont les suivantes :

- Microcline/muscovite :



- Muscovite/kaolinite :



Celles-ci produisent (dans le sens normal de réaction), de l'acide silicique et/ou du potassium. Mais comme le lessivage opère en parallèle, ces espèces sont dans le même temps évacuées. Cela pourrait expliquer pourquoi la concentration en H_4SiO_4 semble si constante (autour de 10 mg/L), du moins au début de l'essai car une fois dans le domaine de la kaolinite il devrait y avoir consommation d'acide silicique en plus du lessivage donc décroissance. Mais ne nous avançons pas trop car d'autres phases silicatées absentes du diagramme entrent à priori également en jeu.

Quoiqu'il en soit, la contribution de ces réactions à la chimie de la solution est sûrement très faible par rapport à la vitesse de l'essai et il se peut même que l'évolution dans le diagramme soit uniquement dû au lessivage avec perte de K.

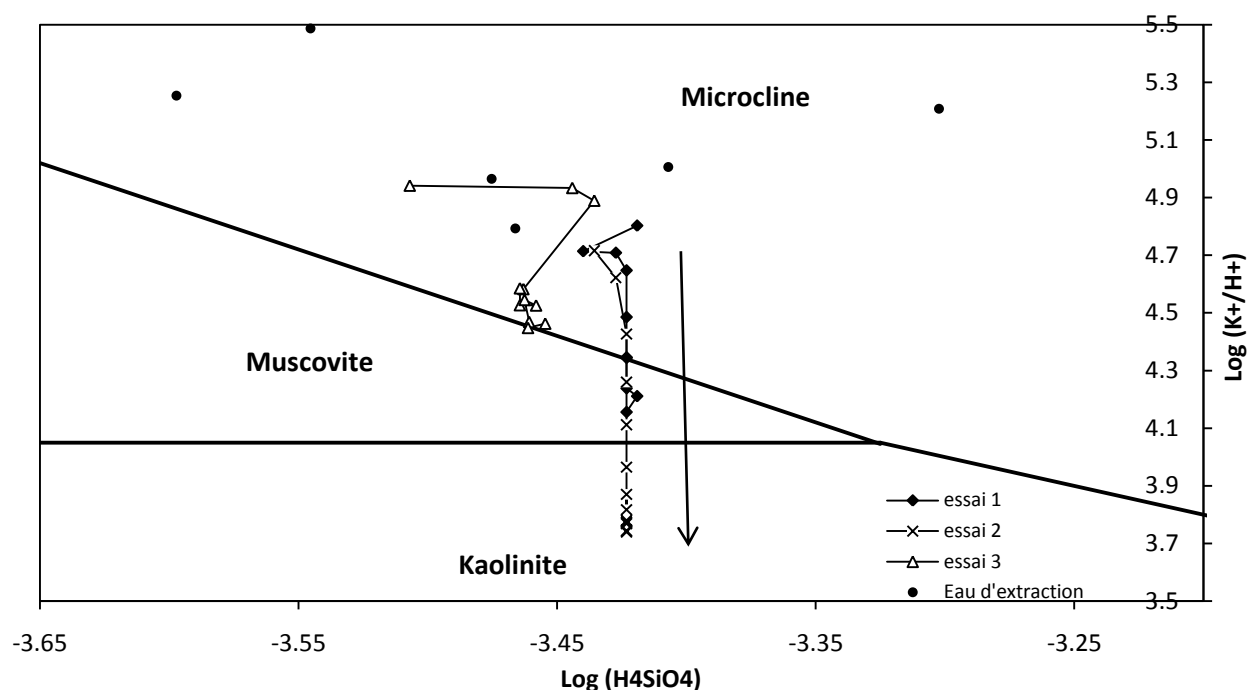


Figure 4.2 : Diagramme de phases dans le système microcline/muscovite/kaolinite. La flèche montre l'évolution de la chimie de l'eau lors du lessivage.

Essayons maintenant de créer un modèle qui prenne en compte les équilibres avec les différentes phases minérales que nous savons présentes. Le modèle de la figure 4.3 prend en compte l'équilibre avec la kaolinite, l'illite, la chlorite, les feldspaths potassiques, la calcite, la dolomite et l'albite. Les proportions de chaque phase disponible à chaque itération ont été fixées de

manière à obtenir le modèle le plus proche de ce qui est observé expérimentalement. Ces proportions sont détaillées dans l'algorithme de l'annexe H.1.

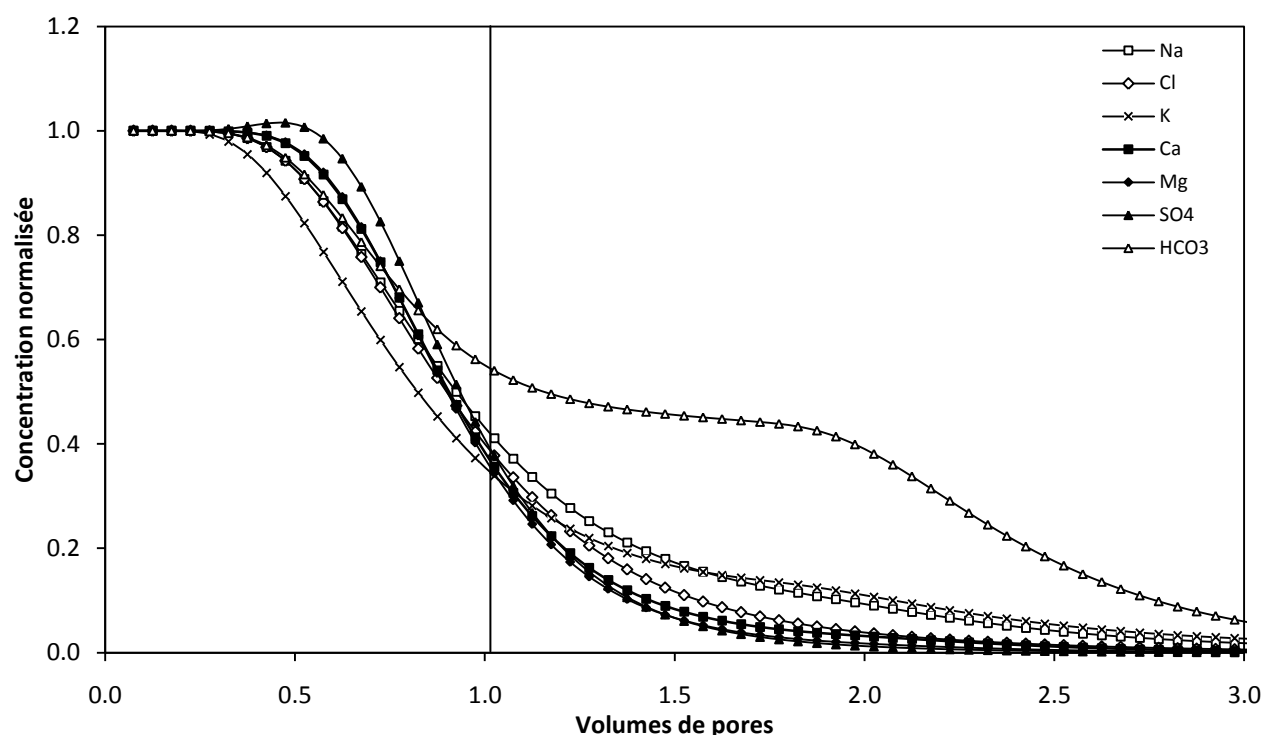


Figure 4.3: Modélisation de l'essai de lessivage no2 considérant l'équilibre avec les phases minérales en présence : kaolinite, illite, chlorite, feldspath potassique, calcite, dolomite et albite.

Le résultat peut sembler intéressant dans la mesure où le modèle se rapproche désormais plus de la réalité pour Na et K qui se comportent maintenant de manière à peu près comparable. Le comportement de HCO_3 est également largement influencé et pourrait même permettre d'expliquer une partie de la production d'origine non microbologique, c'est à dire après épuisement du sulfate.

Cependant il est très difficile de cerner pourquoi ce modèle se comporte ainsi et le moindre changement dans les proportions de phases disponibles conduit parfois à des variations considérables. C'est le cas notamment si l'on augmente la quantité d'albite de 0.02 à 0.05 moles par itération, auquel cas le potassium ne suit plus la même tendance. Le modèle ne fonctionne également que si l'on fixe la quantité d'échangeur à 1 eq/L ce qui constitue une valeur un peu haute par rapport aux CEC que présentent l'argile.

Quoi qu'il en soit il est peu probable, au vu de la vitesse d'écoulement, que les réactions avec les silicates aient une influence de cette ampleur. Précisons d'ailleurs que la « durée de vie » des silicates hors équilibre excède rarement dans les conditions naturelles la centaine d'année même pour les plus altérables (Langmuir 1997). Mais ces résultats restent intéressants pour l'analyse de sensibilité.

Les carbonates sont par contre beaucoup plus sensibles. Or nous savons que la calcite et la dolomite sont présentes dans les argiles Champlain, même si les quantités ne sont pas très importantes (quelques %).

Considérons donc un modèle où l'équilibre avec les carbonates est atteint à chaque itération.

Le modèle de la figure 4.4 présente par exemple le cas où 5 mmol de calcite et 5 mmol de dolomite sont disponibles pour atteindre l'équilibre pour chaque cellule à chaque étape de calcul. Cela a pour effet d'ajouter un peu de calcium à la solution et nous obtenons une courbe qui se rapproche un peu plus de ce que nous observons expérimentalement que lorsque nous ne considérons aucun équilibre.

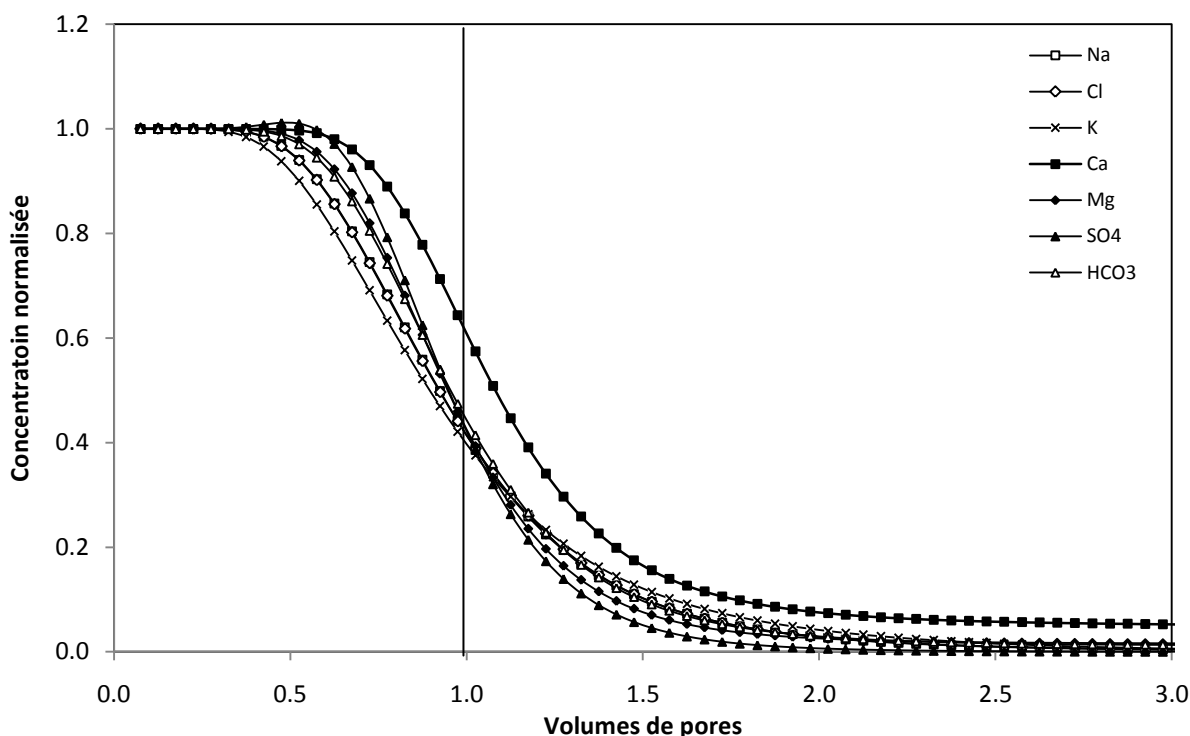


Figure 4.4 : Modélisation de l'essai de lessivage avec les paramètres de l'essai 2 et équilibre avec les carbonates.

4.2.2.2 Conductivité hydraulique de l'argile

Dans PHREEQC, faire varier la conductivité hydraulique du matériau revient à faire varier la durée de chaque itération c'est à dire la vitesse d'écoulement de l'eau. La figure 4.5 présente les modèles obtenus pour 2 conductivités hydrauliques différentes, l'une supérieure et l'autre inférieure à celle de l'essai 2. Ceux-ci montrent bien l'influence de la vitesse d'écoulement sur les proportions relatives de l'advection et de la dispersion. Quand la conductivité hydraulique et par suite la vitesse d'écoulement sont plus élevées, la migration des ions est contrôlée par l'advection et l'effet de la diffusion est estompé, autrement dit, les ions migrent tous sensiblement à la même vitesse. De plus, plus la vitesse d'écoulement est élevée, moins le temps nécessaire pour remplacer complètement l'eau salée par de l'eau douce est important.

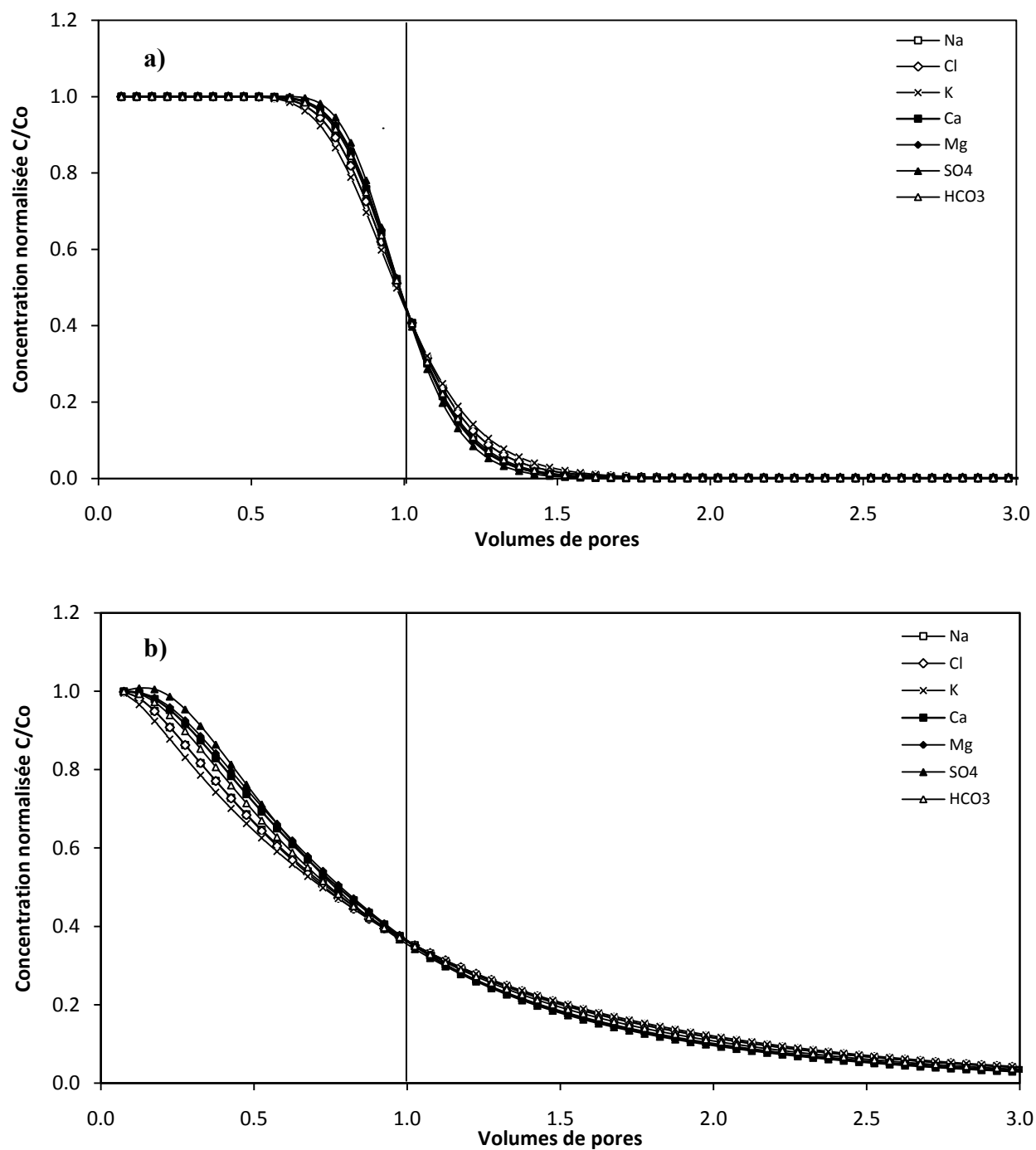


Figure 4.5 (suite et fin): Modélisation de l'essai de lessivage avec une conductivité hydraulique :
 a) de 8.3×10^{-9} m/s; b) de 8.3×10^{-11} m/s.

4.2.2.3 Coefficients de diffusion des ions

Comme nous l'avons mentionné, le fait d'augmenter le coefficient de diffusion d'une espèce a pour effet de diminuer la pente de la courbe de lessivage, c'est à dire d'aplanir la forme sigmoïdale. Cependant quel que soit le coefficient de diffusion choisi, les courbes modélisées ne se rapprochent pas plus des courbes expérimentales. De plus, les coefficients de diffusion utilisés par le logiciel proviennent de sources fiables de la littérature et il n'y a pas de bonnes raisons pour les modifier.

4.2.2.4 Capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique se traduit par le nombre de sites d'échange à prendre en compte dans le modèle (voir détail des calculs en annexe H.1).

La figure 4.6, à comparer avec la figure 4.1, montre l'influence de ce paramètre. Même si cela n'est pas forcément visible au premier coup d'œil, une étude approfondie des deux modèles révèle que le fait d'augmenter le nombre de sites d'échange cationique augmente la valeur apparente des coefficients de diffusion effectifs de Na, Cl, K, SO₄ et HCO₃ tandis que la quantité totale de cations bivalents évacués à la fin de l'essai est diminuée d'environ 30 %. Ceci illustre vraisemblablement le fait que Ca et Mg sont plus fortement adsorbés que les autres cations et finissent par occuper un nombre de sites plus important.

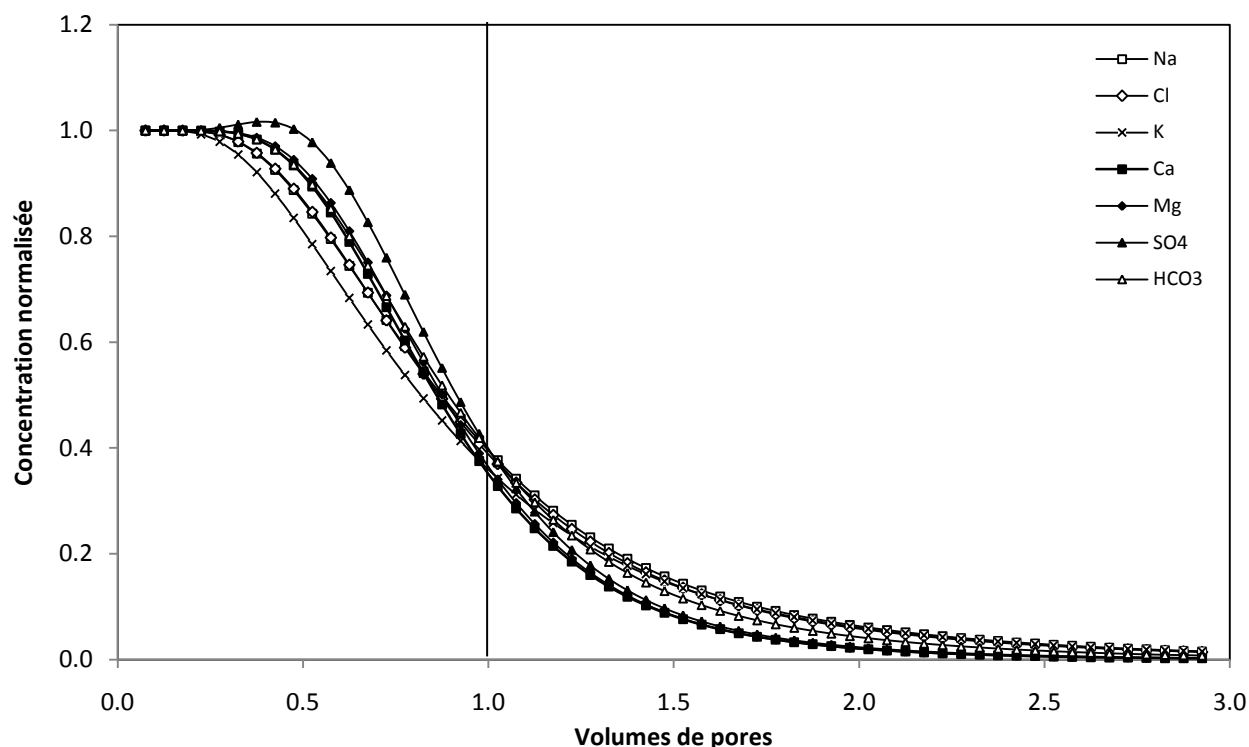


Figure 4.6 : Modélisation de l'essai de lessivage n°2 avec un nombre de site d'échange de 1 eq par cellule.

4.3 Modélisation du lessivage *in situ*

Maintenant que nous avons un peu mieux circonscrit le problème et les paramètres à régler, nous pouvons nous essayer à la modélisation du lessivage de l'argile *in situ*. Un des problèmes majeurs qui se pose ici est la condition à la frontière inférieure c'est à dire, au contact avec le roc. En effet nous ne pouvons pas négliger les phénomènes de diffusion entre le roc et l'argile. Nous ne pouvons pas non plus considérer la chimie de l'eau interstitielle du roc comme constante depuis le dépôt de l'argile. Notons d'ailleurs que Desaulniers et al. (1988) ne se soucient pas de ces deux paramètres quand ils modélisent une diffusion pure dans la couche d'argile en posant comme condition à la frontière inférieure une salinité fixe de 12.3 g/L, supposée de plus comme la valeur initiale (soit au moment du dépôt).

Il n'y a donc pas d'autre choix que d'intégrer une épaisseur de roc au modèle, le problème étant désormais que, si nous ne connaissons pas la composition chimique initiale de l'eau interstitielle dans la couche d'argile, celle dans le roc est encore plus incertaine. On peut cependant imaginer

qu'il s'agissait d'une eau assez peu salée étant donnée l'épisode de fonte glaciaire qui a précédé au dépôt de la couche d'argile et compte tenu du fait que la conductivité hydraulique du roc est plus importante que celle de l'argile (par 3 à 5 ordres de grandeur), le lessivage de l'eau initiale éventuellement saline a pu être rapide, au moins sur les premiers mètres. Nuançons néanmoins ce propos en précisant qu'initialement l'argile a dû se mettre en place dans les dépressions du roc ou du till, donc l'eau salée avait sûrement accès aux fissures du roc, au moins par ses points hauts, et à pu s'infiltrer sur les premiers mètres.

On peut également raisonner par analogie avec le présent et considérer la chimie de l'eau du roc au niveau des zones de recharge actuelles, c'est à dire là où le roc constitue un aquifère non confiné par un dépôt d'argile Champlain sus-jacent. Dans ce cas c'est le till qui constitue la première lithologie rencontrée par l'eau d'infiltration, lui conférant une chimie de type Ca-HCO₃ du fait de la dissolution de carbonates; avec des concentrations telles que celles présentées au tableau 4.2.

Tableau 4.2 : Concentrations hypothétiques de l'eau interstitielle du roc avant le dépôt des argiles Champlain. Données adaptées des valeurs actuelles rencontrées dans un système aquifère non confiné proche de la zone de recharge (Cloutier 2004).

Paramètre	Ca	Mg	Na	K	Cl	SO ₄	HCO ₃
Concentration (mg/L)	45	25	20	3	10	40	260

Nous pouvons donc modéliser le lessivage de l'argile avec infiltration d'eau douce depuis la surface et diffusion d'ions au sein de l'argile ainsi que depuis l'argile vers le roc. La vitesse d'écoulement de l'eau étant ici beaucoup plus faible, que dans le cas de l'essai au laboratoire, il est logique que la diffusion tienne une place plus importante dans le processus de lessivage.

Le modèle de la figure 4.7 fonctionne par itérations de 1×10^{10} s (environ 320 ans) pour des cellules de 1 m, ce qui correspond, avec un gradient de 0.1, à une conductivité hydraulique de l'argile de 6×10^{-10} m/s permettant le lessivage de 1.5 Vp en 10000 ans environ (la colonne considérée est épaisse de 20 m). L'algorithme correspondant est placé en annexe H.2.

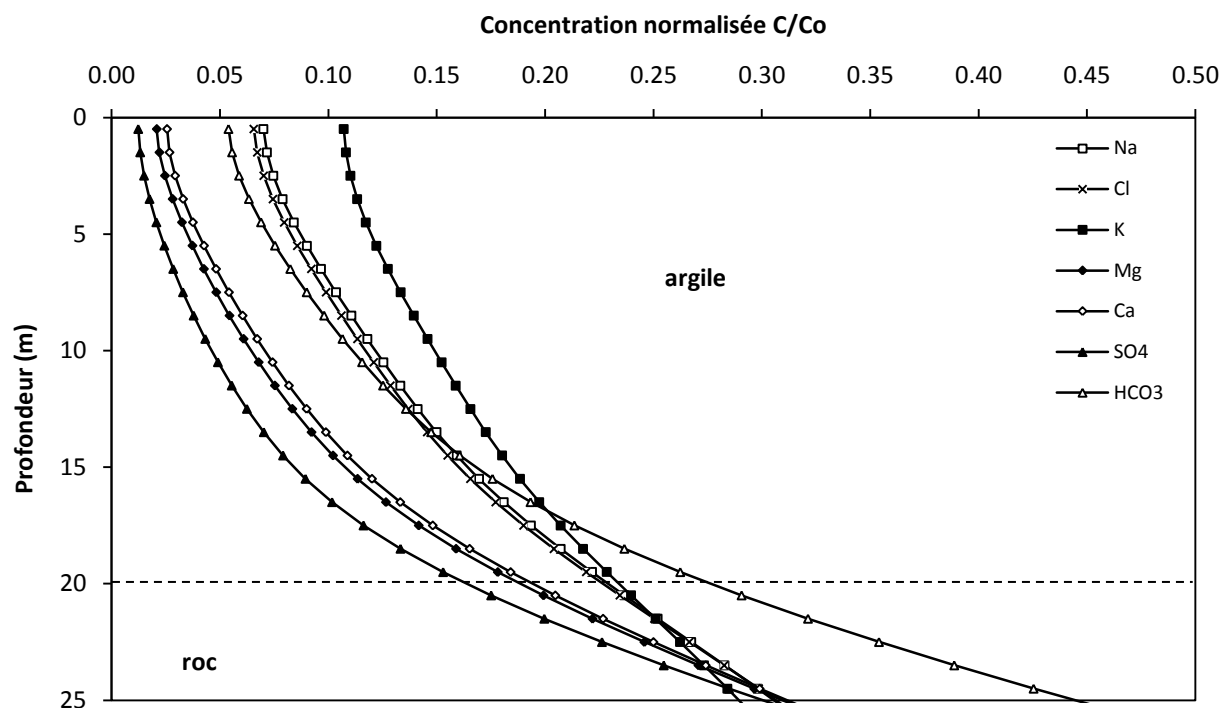


Figure 4.7 : Modélisation des profils de concentration dans l'argile *in situ* pour un lessivage équivalent à 1.5 Vp en 10000 ans.

A titre de comparaison la figure 4.8 montre un modèle obtenu sur la même durée mais en omettant l'advection c'est à dire en considérant une évolution par diffusion pure. Ce modèle est très différent de ce qui est observé expérimentalement, confirmant l'hypothèse selon laquelle il est impossible de négliger la composante advective du transport des ions. Les conditions aux frontières sont ici telles que la migration d'ions hors de l'argile est permise au niveau des deux extrémités de la couche d'argile, ce qui n'est pas forcément le cas au sommet de la couche mais les autres modèles s'écartent encore plus des observations.

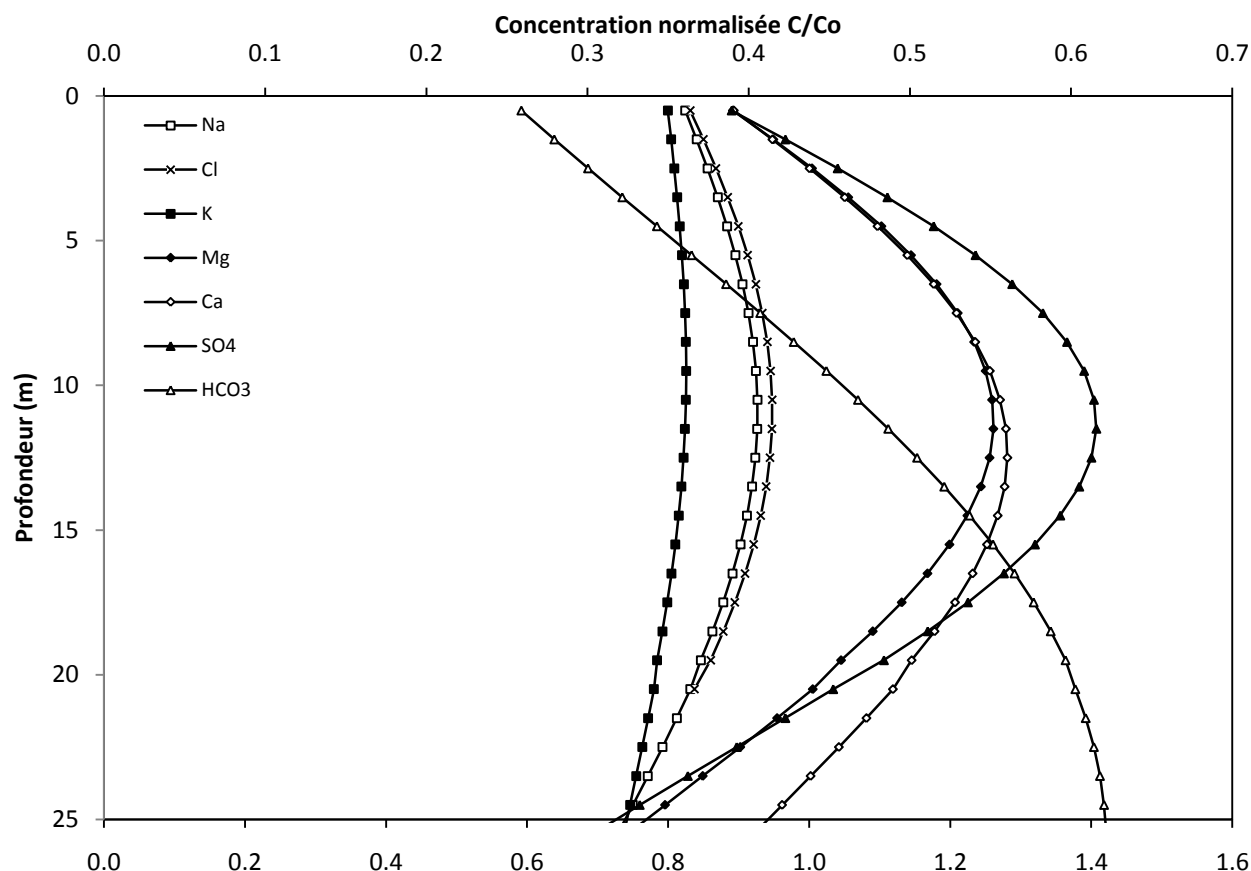


Figure 4.8 : Modélisation des profils de concentration dans l'argile in situ pour une diffusion pure sur une période de 10000 ans. L'échelle horizontale à considérer pour HCO_3 est celle du bas.

Le modèle de la figure 4.7 ne prend cependant pas en compte les équilibres avec les phases minérales. Il est pourtant le plus proche de la réalité que nous ayons réussi à obtenir, les pertes de salinité étant en effet assez comparables, quoique légèrement plus faibles, à celles observées pour la plupart des sites. Au contraire, l'équilibre avec les carbonates conduirait à une dissolution très importante - vues les faibles vitesses d'écoulement *in situ* - d'où des concentrations en Ca excessives. Le problème vient du fait que PHREEQC ne prend pas en compte l'activité bactériologique et les calculs sont donc effectués avec des concentrations en bicarbonate bien plus faibles que celles observées expérimentalement. Or l'équilibre avec les carbonates est directement lié à ce paramètre. Donc là où en réalité il y a équilibre voir sursaturation des carbonates le modèle utilise lui des indices de saturation négatifs. Ceci est surtout vrai pour une argile encore peu lessivée (1 à 2 Vp) mais la divergence s'estompe lorsque la perte de salinité devient plus importante car l'argile *in situ* devient elle-même également sous-saturée. Pour cette

raison, il a été plus facile de modéliser l'effet du lessivage au bout de 3 Vp (en appliquant une conductivité hydraulique de 6×10^{-10} m/s à un échantillon d'une longueur de 10 m, ce qui correspond à peu près aux paramètres du site 7). Cette modélisation est présentée figure 4.9. On considère ici l'équilibre avec 5 mmoles de calcite et de dolomite à chaque itération. L'effet de la sous-saturation donc de la dissolution des carbonates se manifeste par le fait que la concentration en Ca devient dominante pour les cations (eau de type Ca-HCO₃) tandis que Na et Cl continuent d'être lessivés de manière linéaire. Ce modèle est très proche de ce qui est effectivement observé au niveau du site 7.

Par contre et de manière assez curieuse, quelle que soit la vitesse d'écoulement choisie, l'équilibre avec une composition minéralogique donnée (autre que les carbonates) et le nombre de sites d'échange ne permet pas d'obtenir un modèle plus proche des observations.

Pour ce qui est de la chimie de l'eau du roc, le modèle ne permet pas d'expliquer la diminution de K et Mg mais a au moins le mérite de montrer que cette eau peut effectivement être devenue salée même si l'on considère une chimie initialement douce. Il ne faut pas en revanche essayer de modéliser explicitement ce qui se produit au niveau du roc car notre modèle considère un écoulement unidimensionnel, or la direction d'écoulement dans le roc est différente de celle dans l'argile.

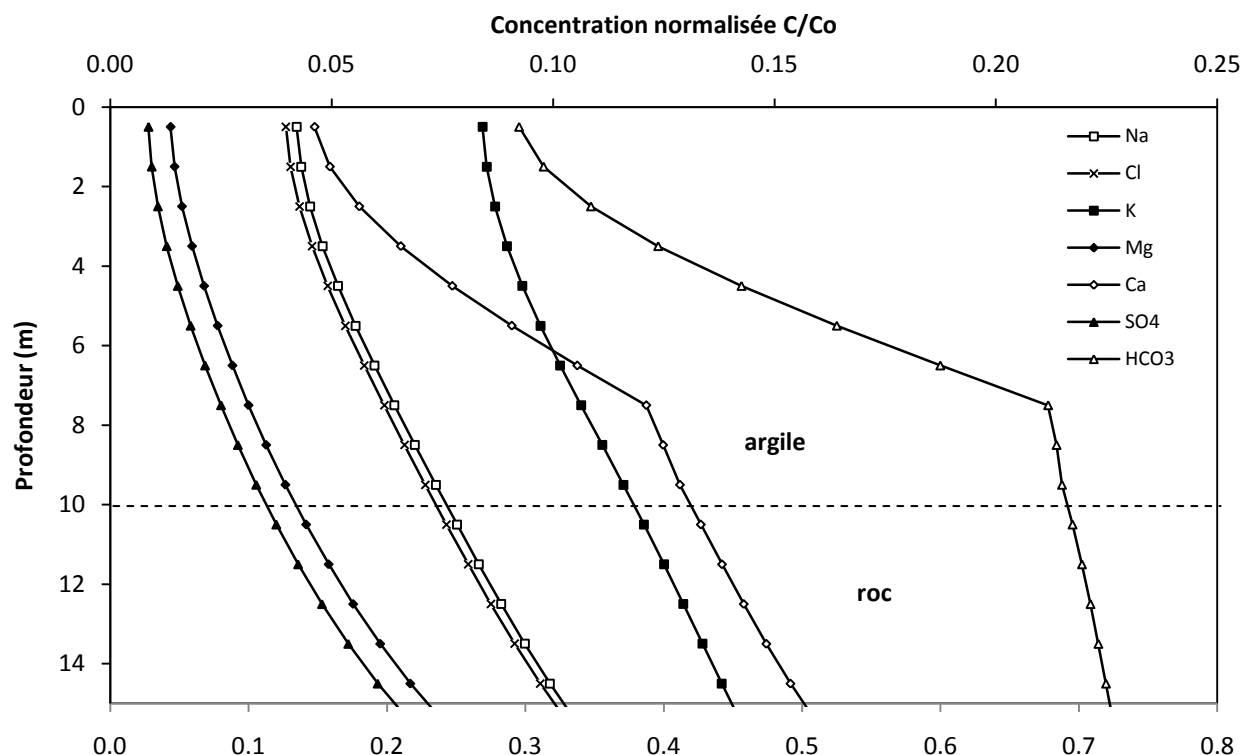


Figure 4.9 : Modélisation des profils de concentrations dans l'argile in situ pour un lessivage équivalent à 3 Vp en 10000 ans. L'échelle horizontale à considérer pour HCO_3 est celle du bas.

4.4 Discussion

La modélisation du lessivage de l'argile prenant en compte tous les ions majeurs s'avère au final assez ambitieuse. Plus le nombre de paramètres à prendre en compte est important et plus le risque de s'écarter des conditions réelles augmente. Dans notre cas notamment la production de bicarbonate d'origine biologique constitue un obstacle important à la modélisation dans la mesure où le logiciel utilisé n'est pas prévu pour prendre en charge ce genre de considérations.

Quoi qu'il en soit cette modélisation nous a quand même permis de tirer quelques conclusions.

Premièrement, l'analyse de sensibilité a montré que le lessivage de l'argile est largement tributaire de la vitesse d'écoulement de l'eau, donc de la conductivité hydraulique du dépôt et du gradient hydraulique qui s'y applique. Mais même si ce gradient est faible, un écoulement a réellement lieu et la contribution de l'advection *in situ* demeure non négligeable comme le montre les résultats de la section 4.3. Cela suppose néanmoins que nos conditions initiales (une

salinité de l'eau interstitielle du roc très faible devant celle des argiles et surtout transport de matière à l'interface) soient correctes.

Deuxièmement, la contribution des réactions de précipitation/dissolution semble très limitée excepté lorsque les concentrations sont faibles, soit aux faibles profondeurs ou encore lorsque le lessivage de la couche d'argile devient plus important.

Par contre aucun modèle n'a réellement permis de confirmer l'importance des échanges cationiques, bien que les coefficients de partage des différents ions soit correctement définis dans la base de donnée. Donc soit les observations expérimentales ne témoignent finalement pas d'échanges entre cations divalents et monovalents, soit le système n'est pas assez bien défini par rapport aux surfaces d'adsorption potentielles et leurs affinités.

Enfin cette modélisation a permis d'estimer le temps nécessaire, en théorie, pour remplacer complètement l'eau salée de l'argile par de l'eau douce. En se basant sur les résultats du modèle de la figure 24 nous calculons un temps de 20000 ans pour une conductivité hydraulique de 6×10^{-10} m/s et une épaisseur d'argile de 20 m, ce qui correspond à un nombre de volume de pores de 3. Ce temps se trouve naturellement réduit pour une épaisseur moindre ou une conductivité hydraulique accrue.

Il faut souligner également que les modèles utilisent certaines hypothèses restrictives.

D'une part ceux-ci ne prennent pas en compte l'érosion. Or même si celle-ci n'est pas quantifiée et ne semble pas avoir été significative partout sur la zone d'étude, il est fort probable, à en juger par la topographie, qu'une partie des dépôts superficiels ait été évacuée, affectant par la même occasion la dynamique du lessivage.

D'autre part se pose le problème du lac Lampsilis. Nous avons mentionné précédemment que ce grand lac d'eau douce a inondé la région pendant 3000 ans, suite au retrait de la mer de Champlain. Donc les argiles Champlain et leur eau interstitielle salée se sont retrouvées subitement en contact avec de l'eau non salée. Il est donc logique de penser qu'un régime de diffusion s'est mis en place depuis l'eau souterraine vers l'eau de surface du lac. Or les modèles présentés considèrent des mouvements diffusifs uniquement au sein de l'argile et du roc sur toute la durée du lessivage. Ceux qui ont été testés en prenant en compte une période de diffusion de 3000 ans vers un plan d'eau douce de surface, accompagnée ou non de mouvements d'eau, s'éloignent largement des profils actuels.

Enfin le gradient hydraulique a été considéré invariable sur toute la durée de la modélisation dans la mesure où il nous est actuellement impossible de savoir comment celui-ci a évolué depuis 11000 ans. Mais il est très vraisemblable que celui-ci ait changé plusieurs fois, de sens comme de module. D'ailleurs même à l'échelle de la zone d'étude certains sites sont actuellement en conditions artésiennes (gradient vertical descendant) quand les autres possèdent un gradient vertical ascendant.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Dans ce mémoire nous avons étudié différents aspects de l'hydrogéochimie des argiles Champlain.

La mise au point et l'utilisation d'une méthode d'extraction de l'eau interstitielle à hautes pressions a d'abord permis de montrer que la pression d'extraction influence de manière significative la qualité chimique de l'eau extraite. Excepté peut-être pour le chlorure qui est un ion conservatif et le sulfate qui présente un comportement variable, toutes les autres espèces étudiées voient leur concentration augmenter avec la pression. En outre, la déstructuration de l'échantillon en début d'essai semble également avoir une influence.

Il semble donc recommandé, lors d'une extraction d'eau interstitielle par la méthode de compaction sur un matériau argileux, ou tout au moins sur une argile Champlain, d'utiliser les plus faibles pressions d'extraction possibles et de ne pas dénaturer l'argile. Nous recommandons donc l'utilisation d'une méthode d'extraction à basses pressions similaire à celle utilisée pour la présente étude, en procédant par paliers de pressions successifs.

Par ailleurs des essais supplémentaires seraient utiles pour déterminer le comportement des autres éléments, tels les éléments traces ou les métaux lourds, ou encore de vérifier le comportement des autres espèces dites conservatives comme le bromure ou l'iodure par exemple, qui sont également des marqueurs de l'épisode marin.

La procédure d'extraction à basses pressions, validée par un contrôle qualité, a fourni des profils de salinité en fonction de la profondeur sur les 9 sites de l'étude. L'analyse de ceux-ci combinée à un essai de lessivage au laboratoire et une approche numérique du problème a permis de conclure que les principaux processus contrôlant l'évolution géochimique sont l'advection, la diffusion, vraisemblablement la production biotique de bicarbonate liée au moins en partie à

l'activité de bactéries sulfato-réductrices et les échanges ioniques avec une contribution mineure des équilibres entre l'eau interstitielle et les phases minérales.

L'advection est responsable du transport des ions tributaire du transport de l'eau des horizons de surface vers les horizons plus profonds, suivant un gradient hydraulique ascendant.

Les coefficients de diffusion conditionnent la vitesse de réaction de ces ions face au gradient chimique ainsi créé conduisant à une répartition variable de ceux-ci selon la profondeur.

L'activité de microorganismes conduirait à la production massive de bicarbonate et la consommation de sulfate. Cette augmentation de la concentration en bicarbonate a un impact sur les équilibres chimiques en favorisant notamment la précipitation de calcite et de dolomite.

Pour confirmer l'hypothèse de la sulfato-réduction plusieurs recommandations sont à considérer : il faut mesurer le potentiel d'oxydation-réduction, la concentration en sulfures dissous et la concentration en carbone organique dissous (COD) dans les échantillons aqueux (quelques valeurs sont déjà disponibles), aussi bien pour les échantillons issus des extractions à basses pressions que pour les effluents des essais de lessivage. En effet le COD constitue le principal substrat énergétique de nombreux microorganismes, dont les bactéries sulfato-réductrices. Il faudrait également procéder au dénombrement des microorganismes et éventuellement déterminer leur nature.

Il est aussi recommandé de mesurer le potentiel d'oxydo-réduction directement dans les puits sur le terrain.

Dans la mesure où le rapport $\frac{Na}{Cl}$ n'augmente pas avec la profondeur, les échanges cationiques entre espèces bivalentes et monovalentes pourraient être à l'origine de la rétention de Ca et Mg par rapport à K et Na d'où la diminution du rapport $\frac{Ca+Mg}{2(Na+K)}$ même si la modélisation ne permet pas de confirmer cette hypothèse.

Enfin l'équilibre avec les carbonates contribue aussi vraisemblablement au contrôle de Ca et Mg. La dissolution de la calcite et de la dolomite influence largement la concentration en Ca au niveau de la croûte, horizon le plus altéré et le plus lessivé situé au sommet de la couche d'argile.

Tous ces phénomènes ont conduit, en presque 10000 ans à l'évolution d'une eau interstitielle de type Na-Cl, signature de la mer de Champlain, à une eau de type cations mixtes- HCO_3 pour les

horizons superficiels, voire de type Ca-HCO_3 au niveau des sites les plus lessivés. L'évolution géochimique en est donc à différents stades du processus de désalinisation.

Cette évolution de l'eau interstitielle des argiles est par ailleurs tributaire de l'état initial du système pris à l'échelle régionale, en particulier de la topographie du roc et de la chimie de l'eau qu'il contenait avant l'invasion par la mer de Champlain. Malheureusement nous ne connaissons actuellement pas ces paramètres. Nous recommandons donc pour parfaire la compréhension de ce système une étude géomorphologique ou autre permettant de déterminer la surface topographique originelle et partant, l'érosion qui a été subie depuis (les travaux à venir de Benabdallah (in press) devraient éclaircir ce point) ainsi qu'une étude plus approfondie de la chimie de l'eau souterraine dans le roc. Ces données pourraient permettre de mieux contraindre les paramètres et ainsi de construire un modèle avec moins d'inconnues.

Il serait également utile que le modèle puisse prendre en compte l'activité sulfato-réductrice. Comme aucun logiciel existant n'en est capable, il faudrait entrer dans la base de donnée d'un logiciel actuel la constante de réaction correspondant à la production de bicarbonate et la dégradation du sulfate.

Par ailleurs il serait intéressant de développer un modèle plus général à l'échelle du site et en 3 dimensions, prenant en compte les points de recharge et de décharge, la topographie et les variations locales de gradient hydraulique. Ce travail est actuellement entrepris par Benabdallah (in press). Mais dans tous les cas, l'évolution des conditions hydrogéologiques constitue une inconnue dont il est impossible de s'affranchir. En effet il n'existe pas d'outils permettant de retracer les variations du gradient hydraulique au fil du temps.

Un autre point utile à considérer et auquel s'intéresse également Benabdallah (in press) est l'âge des eaux souterraines. Or comme celui-ci est faussé par la production biotique de bicarbonate il serait intéressant de quantifier l'erreur commise en fonction des concentrations observées. Pour cela nous proposons dans un premier temps d'étudier le phénomène sur des essais de lessivage au laboratoire. La méthodologie serait la même que pour les essais de la présente étude mais en prenant soin d'effectuer en plus des analyses du ^{14}C à corrélérer avec les analyses de HCO_3 . Comme nous pouvons calculer assez précisément à l'aide de modèles géochimiques la proportion de HCO_3 en surplus par rapport à un matériau libre de microorganismes, nous pourrions établir une relation directe entre la concentration en HCO_3 et l'erreur sur l'âge obtenu.

Enfin nous suggérons de répéter le même essai de lessivage que celui présenté ici mais en changeant de réceptacle à la sortie de la cellule pour chaque nouveau volume prélevé de manière à éviter la prolifération microbienne comme il semble que ce fut le cas au sein des sacs de réception pour la présente étude.

RÉFÉRENCES

- Agriculture et Agroalimentaire Canada 2000. Capacité d'échange cationique des horizons A, B et C.
- American Society for Testing and Materials 2000a. Standard test methods for measurement of hydraulic conductivity of saturated porous materials using a flexible wall permeameter.
- American Society for Testing and Materials 2000b. Standard test methods for liquid limit, plastic limit, and plasticity index of soils.
- Appelo, C.A.J., et Postma, D. 1993. Geochemistry, groundwater and pollution. Balkema, A.A., Rotterdam.
- Balasoïu, C., Zagury, G.J., et Deschênes, L. 2001. Partitioning of chromium, copper, and arsenic in CCA-contaminated soils: influence of soils composition. *The science of the total environment*, **280**: 239-255.
- Benabdallah, E.M. in press. Âge et mouvements des eaux souterraines et des ions majeurs dans les argiles Champlain depuis leur formation. D.Sc.A, Ecole Polytechnique de Montréal, Montréal.
- Benabdallah, E.M., Chapuis, R.P., et Réginski, F. 2008. L'eau interstitielle de l'argile sensible: extraction et analyse. *In* Proceedings of the 61th Canadian Geotechnical Conference and 9th Joint IAH-CNC-CGS Conference. Edmonton, p. 7
- Bentley, S.P., et Smalley, I.J. 1978. Mineralogy of sensitive clays from Quebec. *Canadian Mineralogist* **16**: 103-116.
- Berner, E.K., et Berner, R.A. 1996. Global environment: Water, air and geochemical cycles. Prentice Hall, Inc., Upper Saddle River, NJ.
- Berry, R.W., et Torrance, J.K. 1998. Mineralogy, grain-size distribution and geotechnical behavior of Champlain clay core samples, Quebec. *Canadian Mineralogist*, **36**: 1625-1636.
- Bertrand, J.P., et Oudjehani, K. 1999. Détermination de la matière organique par combustion à 550°C. Protocole P33-A. Chaire industrielle en assainissement et gestion des sites, Ecole Polytechnique de Montréal.
- Böttcher, G., Brumsack, H.-J., Heinrichs, H., et Pohlmann, M. 1997. A new high pressure technique for pore fluid extraction from terrestrial soils. *Water, air, and soil pollution*, **94**: 289-296.
- Carson, M.A. 1981. Influence of pore fluid salinity on instability of sensitive marine clays: a new approach to an old problem. *Earth surface processes and landforms*, **6**: 499-515.

- Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec 2003. Détermination de la matière organique par incinération : méthode de perte au peu (PAF). Ministère de l'environnement du Québec.
- Chapuis, R.P., et Aubertin, M. 2003. On the use of the Koseny-Carman equation to predict the hydraulic conductivity of soils. *Canadian Geotechnical Journal*, **40**: 616-628.
- Cloutier, V. 2004. Origine et évolution géochimique des eaux souterraines du système aquifère des Basses-Laurentides dans les roches sédimentaires paléozoïques des Basses-Terres du Saint-Laurent, Québec, Canada. Ph.D., Université du Québec, Québec.
- Corey, J.D., Nielsen, J.R., et Biggar, J.W. 1963. Miscible displacement in saturated and unsaturated sandstone. *Soil science society of america proceedings*, **27**: 258-262.
- Cronin, T.M. 1977. Champlain Sea foraminifera and ostracoda: a systematic and paleoecological synthesis. *Géographie physique et Quaternaire*, **31**(1-2): 107-122.
- Desaulniers, D.E., et Cherry, J.A. 1988. Origin and movement of groundwater and major ions in a thick deposit of Champlain Sea clay near Montréal. *Canadian Geotechnical Journal*, **26**: 80-89.
- Dion, D.J. 1978. Levé géotechnique de la région de Terrebonne - L'assomption. Rapport d'étude et carte d'aptitudes, Ministère des Richesses Naturelles.
- Domenico, P.A., et Schwartz, F.W. 1998. Physical and chemical hydrogeology. John Wiley and Sons, Inc., Westford.
- Donovan, J.J., et Lajoie, G. 1979. Geotechnical implications of diagenetic iron sulfide formation in Champlain sea sediments. *Canadian Journal of Earth Sciences*, **16**: 575-584.
- Drever, J.L. 1988. The geochemistry of natural water Prentice-hall, Inc., Englewood cliffs, New Jersey.
- Elson, J.A. 1969. Radiocarbon dates, *Mya arenaria* phase of the Champlain sea. *Canadian Journal of Earth Sciences*, **6**: 367-372.
- Elson, J.A. 1988. The Champlain Sea: Evolution of concepts, and bibliography. *Geological Association of Canada special paper*, **35**: 1-13.
- Entwistle, D.C., et Reeder, S. 1993. New apparatus for pore fluid extraction from mudrocks for geochemical analysis. *The Mineralogical Society Series*, **84**: 365-388.
- Gadd, N.R., McDonald, B.C., et Shilts, W.W. 1972. Deglaciation of southern Québec. *Geological survey of Canada*(paper 71-47).
- GSI Environment Inc. 2001. Étude géotechnique. Agrandissement du secteur nord - Lots parties 77 à 87, 90, 93, 94, 99, 100, Report 293-2548-151, BFI usine de triage Lachenaie. Ltée.

- Hillaire-Marcel, C. 1988. Isotopic composition (^{18}O , ^{13}C , ^{14}C) of biogenic carbonates in Champlain sea sediments. Geological Association of Canada special paper, **35**: 177-194.
- Hossain, D. 1995. Leakage control in long-duration testing of triaxial specimens. Journal of geotechnical engineering, **121**(11): 810-813.
- Kharaka, Y.K., et Berry, F.A.F. 1973. Simultaneous flow of water and solutes through geological membranes, I. Experimental investigation. Geochimica et cosmochimica acta, **37**: 2577-2603.
- Kriukov, P.A., et Komarova, N.A. 1954. Akademii Nauk SSSR Doklady, **99**: 617.
- Krupp, H.K., Nielsen, J.R., et Biggar, J.W. 1972. Relative flow rate in water in soil. Soil science society of america proceedings, **36**: 412-417.
- Langmuir, D. 1997. Aqueous environmental geochemistry. Prentice Hall, Upper Saddle River, N.J.
- Lebuis, J., et Rissmann, P. 1979. Les coulées argileuses dans les régions de Québec et Shawinigan, Geological association of Canada.
- Lefebvre, G., et Grondin, G. 1978. Etude des caractéristiques des argiles du québec et critères d'indentification des argiles extra-sensibles, Report GEO-78-06, Ministère des richesses naturelles.
- Leroueil, S., Tavenas, F., et Le Bihan, J.-P. 1983. Propriétés caractéristiques des argiles de l'est du Canada. Canadian Geotechnical Journal, **20**: 681-705.
- Libes, S.M. 1992. An introduction to marine biogeochemistry. John Wiley & Sons, New York.
- Locat, J., Lefebvre, G., et Ballivy, G. 1984. Mineralogy, chemistry, and physical properties interrelationships of some sensitive clays from eastern Canada. Canadian Geotechnical Journal, **21**: 530-540.
- Malusis, M.A., Shackelford, C.D., et Olsen, H.W. 2001. A laboratory Apparatus to Measure Chemico-Osmotic Efficiency Coefficients for Clay Soils. Geotechnical Testing Journal, **24**(3): 229-242.
- Mitchell, J.K., et Soga, K. 2005. Fundamentals of soil behavior. John Wiley & Sons, Hoboken.
- Morgenstern, N.R., et Balasubramonian, B.I. 1980. Effects of pore fluid on the swelling of clay shale. In Fourth international conference on expansive soils. Denver, Vol.1, pp. 190-205.
- Northrup, Z. 1918. The true soil solution. Science, **47**: 638-639.
- Occhietti, S. 1989. Géologie quaternaire de la sous-région de la vallée du Saint-Laurent et des Appalaches. In Le quaternaire du Canada et du Groënland. Commission Géologique du Canada.

- Organisation for economic development and cooperation 2000. Pore water extraction from argillaceous rocks for geochemical characterization. OECD publishing.
- Oudjehani, K. 1999. Méthode de détermination de la capacité d'échange cationique. Protocole P33-B. Chaire industrielle en assainissement et gestion des sites, Ecole Polytechnique de Montréal.
- Parent, M., et Occhietti, S. 1988. Late Wisconsinian deglaciation and Champlain Sea invasion in the St. Lawrence valley, Québec. *Géographie physique et Quaternaire*, **42**(3): 215-246.
- Parkhurst, D.L., et Appelo, C.A.J. 1999. User's guide to Phreeqc (version 2) - A computer program for speciation, batch reaction, one dimensional transport, and inverse geochemical calculations, U.S Geological Survey.
- Piper, A.M. 1944. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water-analyses. *Transactions, American geophysical union*, **25**: 914-923.
- Quigley, R.M. 1980. Geology mineralogy and geochemistry of Canadian soft soils: a geotechnical perspective. *Canadian Geotechnical Journal*, **17**: 261-285.
- Quigley, R.M., Gwyn, Q.H.J., White, O.L., Rowe, R.K., Haynes, J.E., et Bohdanowicz, A. 1983. Leda clay from deep boreholes at Hawkesbury, Ontario. Part I: Geology and geotechnique. *Canadian Geotechnical Journal*, **20**: 288-298.
- Sasson-Brickson, G., et Burton, G.A. 1991. *In situ* and laboratory sediment toxicity testing with *Ceriodaphnia dubia*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **10**: 201-207.
- Söderblom, R. 1969. Salts in Swedish clays and its importance for quick clay formation. Results from some field and laboratory studies. Swedish Geotechnical Institute, Proceedings N°22. Stockholm.
- Torrance, K.J. 1988. Mineralogy, pore-water chemistry and geotechnical behavior of Champlain Sea and related sediments. Geological Association of Canada special paper, **35**.
- Torrance, K.J. 1995. On the paucity of amorphous minerals in the sensitive postglacial marine clays. *Canadian Geotechnical Journal*, **32**(4): 535-538.
- Wassenaar, L., Brand, U., et Terasmae, J. 1988. Geochemical and paleoecological investigations using invertebrate macrofossils of the late quaternary Champlain sea, Ontario and Quebec. Geological Association of Canada special paper, **35**: 195-205.
- Widdel, F. 1988. Microbiology and ecology of sulfate- and sulfur-reducing bacteria. In *Biology of anaerobic microorganisms*. John Wiley & Sons, New York. pp. 473-495.
- Woodley, M.A. 1996. An investigation of pore water in Champlain sea deposit at mer Bleue Ottawa, Canada, Carleton University, Ottawa.

- Yong, R.N. 1985. Interaction of clay and industrial waste: A summary review. In Second Canadian/American conference on hydrogeology. Hitchon, B. and Trudell, M., National Water Well Association, Dublin, Ohio, pp. 13-25.

**ANNEXE A - Photographie d'un échantillon altéré après 12
mois au réfrigérateur**



ANNEXE B - Diffractogrammes

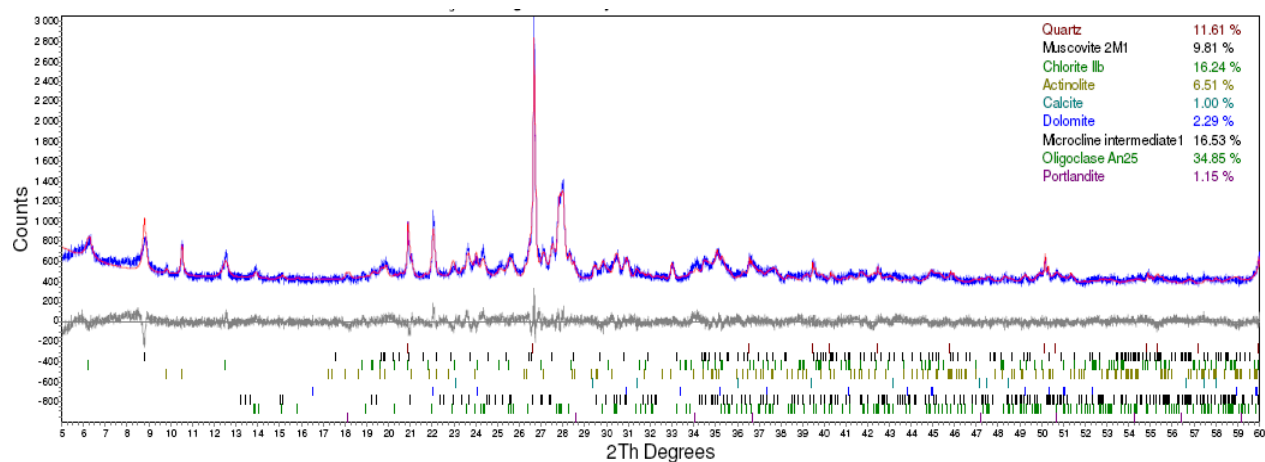


Figure B.1 : Diffractogramme de l'échantillon 02R5.65.

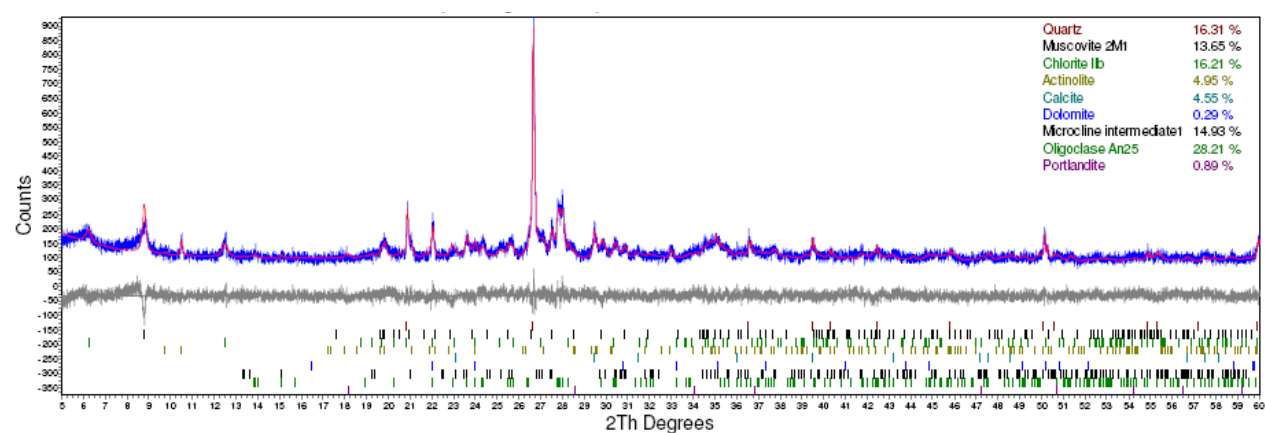


Figure B.2 : Diffractogramme de l'échantillon 02R11.17.

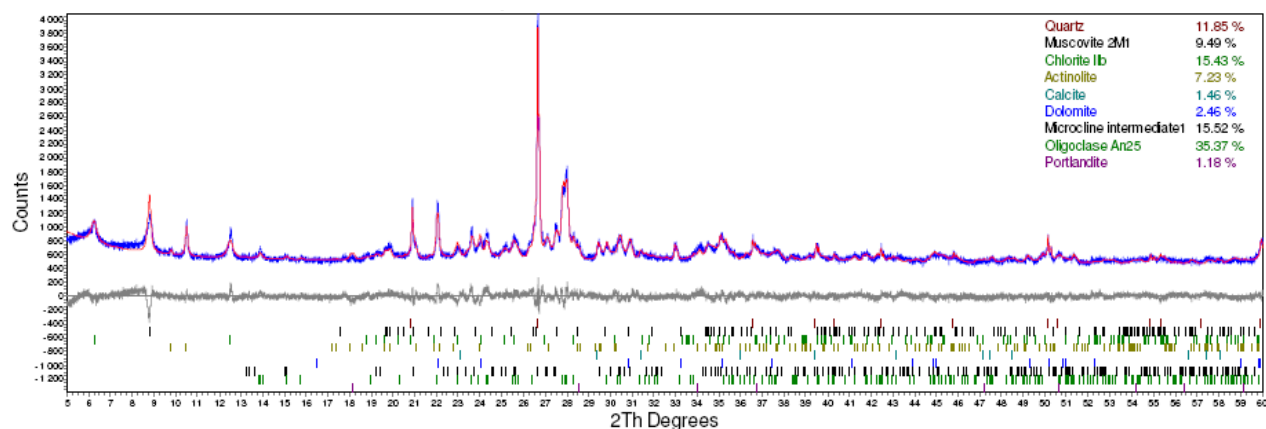


Figure B.3 : Diffractogramme de l'échantillon 02R14.86.

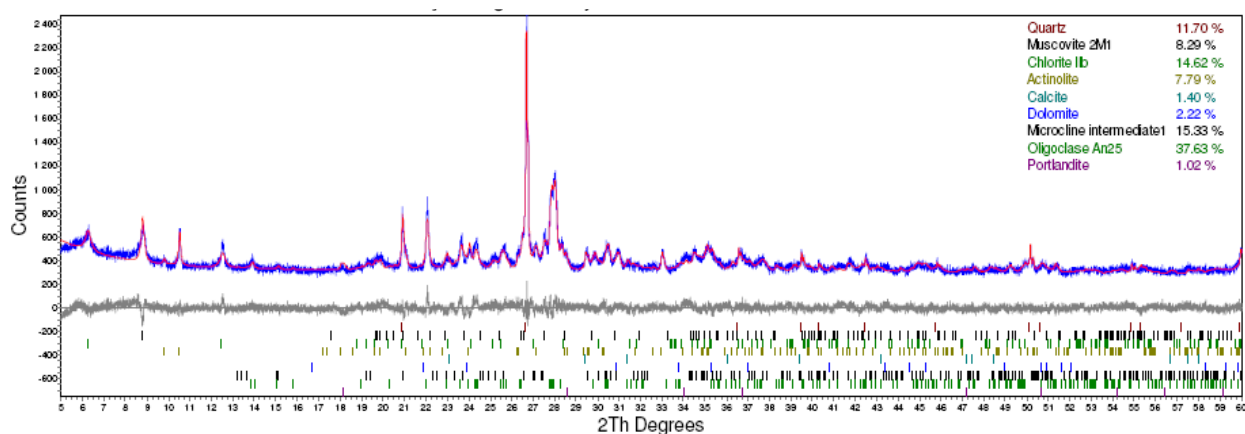


Figure B.4 : Diffractogramme de l'échantillon 02R23.20.

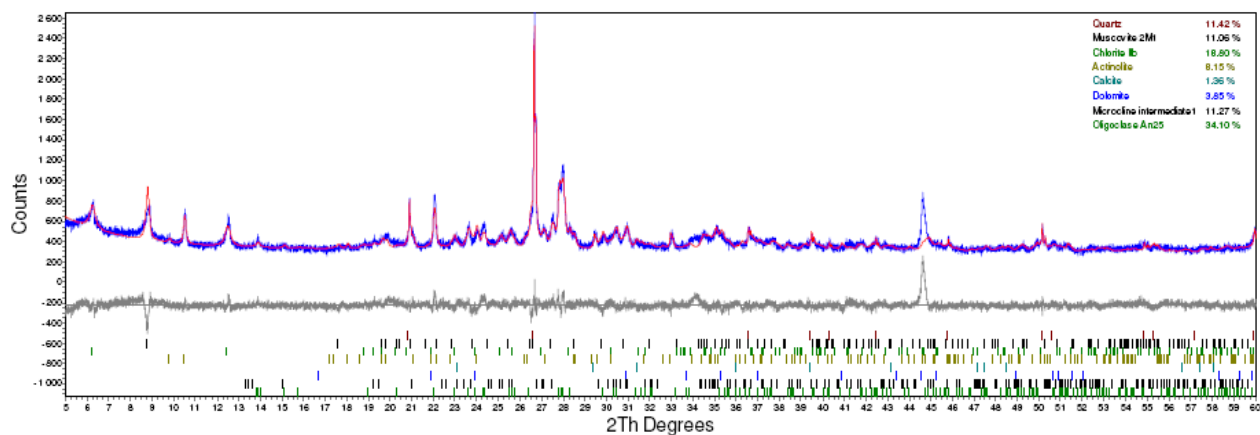


Figure B.5 : Diffractogramme de l'échantillon 06R4.46.

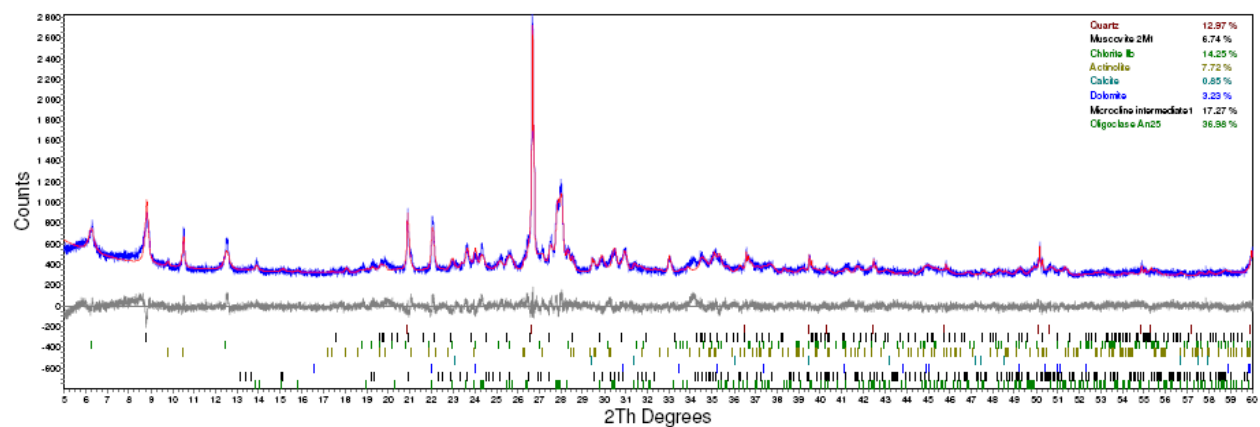


Figure B.6 : Diffractogramme de l'échantillon 06R5.61.

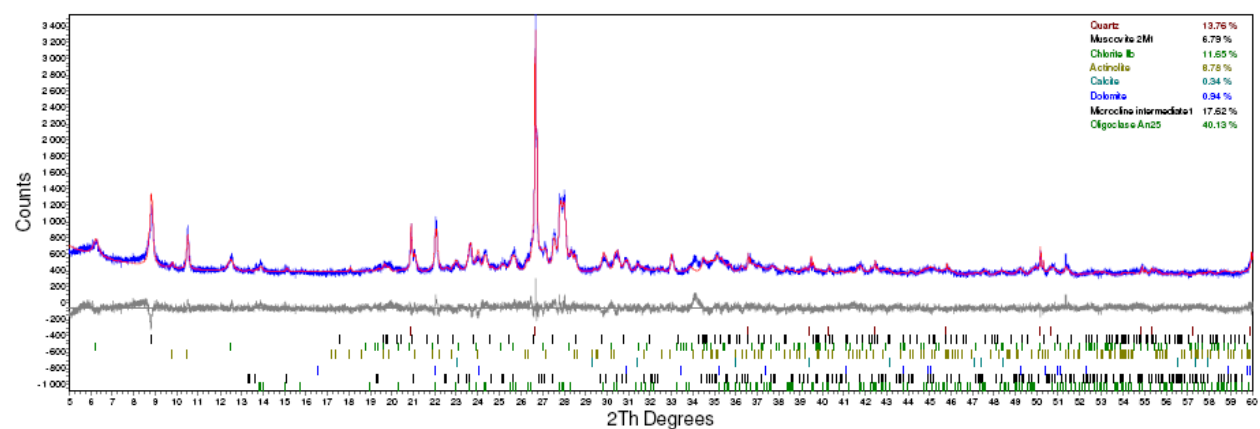


Figure B.7 : Diffractogramme de l'échantillon 06R8.70.

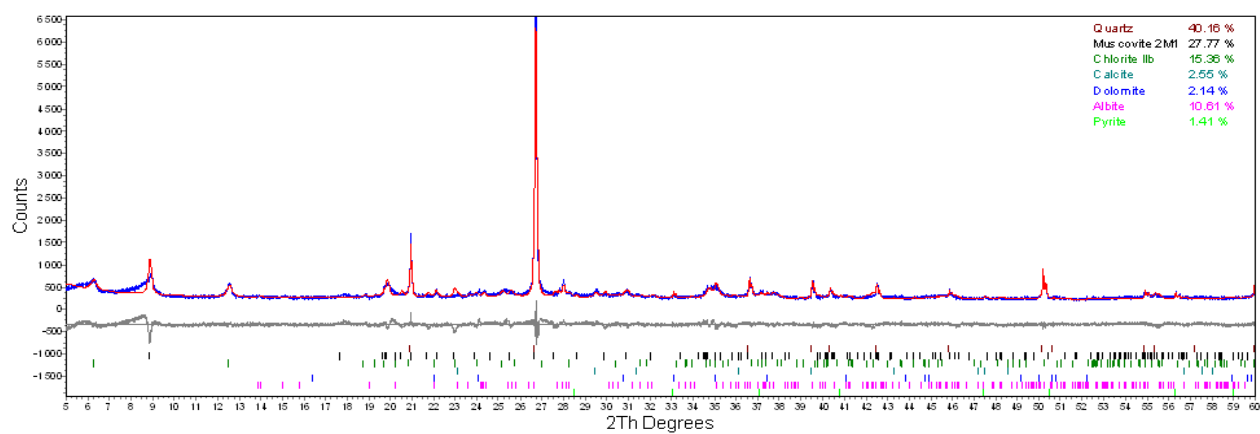


Figure B.8 : Diffractogramme de l'échantillon 01R32.7 (roc).

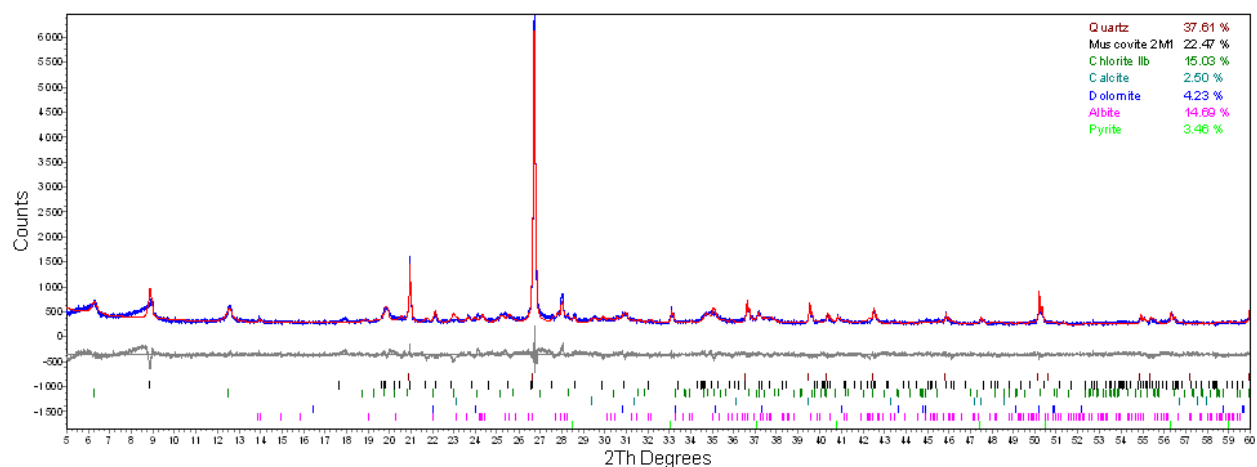


Figure B.9 : Diffractogramme de l'échantillon 02R30.9 (roc).

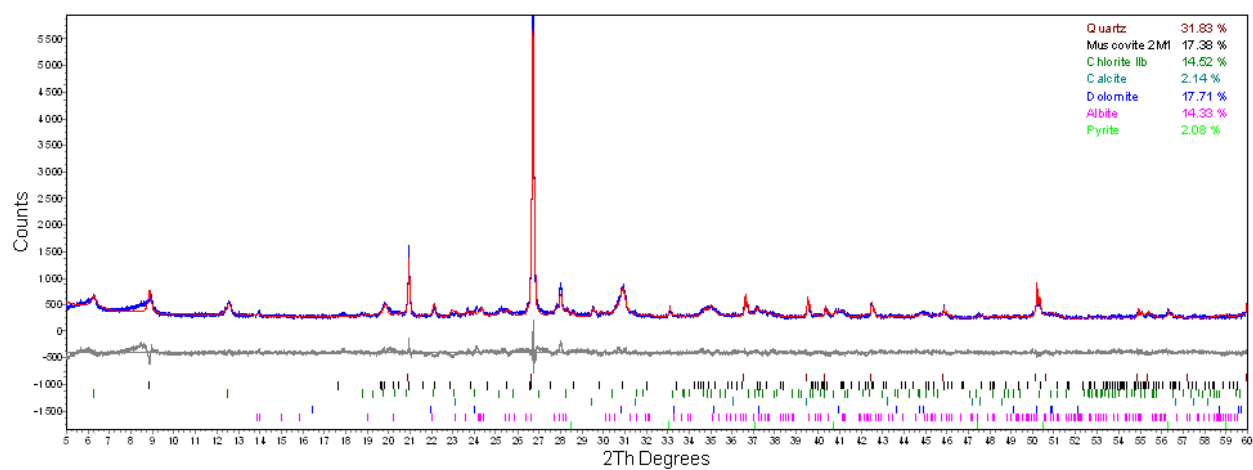


Figure B.10 : Diffractogramme de l'échantillon 02R30.0 (roc).

ANNEXE C - Perte au feu à 550 °C de quelques échantillons d'argile

Profondeur (m)	Creuset vide (g)	Creuset + Sol séché à 105°C (g)	Creuset + cendres à 550°C (g)	Perte au feu à 550°C (%)	Moyenne (%)
02R 1.75	31.242	35.831	35.730	2.20	2.22
	29.791	34.25	34.150	2.24	
02R 4.34	32.367	36.958	36.800	3.44	3.29
	26.855	29.466	29.384	3.14	
02R 5.69	26.85	33.632	33.348	4.19	4.23
	28.038	35.969	35.630	4.27	
02R 5.79	19.047	24.43	24.293	2.55	2.58
	31.862	36.758	36.630	2.61	
02R 6.22	23.972	28.359	28.198	3.67	3.38
	28.526	31.611	31.516	3.09	
02R 8.59	21.826	25.693	25.526	4.32	3.71
	27.902	30.252	30.179	3.11	
02R 9.02	27.883	33.671	33.447	3.87	3.86
	22.659	26.454	26.308	3.85	
02R 9.76	22.88	27.334	27.173	3.61	3.65
	19.578	27.163	26.884	3.68	
02R 11.17	30.397	37.876	37.550	4.36	4.43
	25.475	31.933	31.642	4.51	
02R 12.93	28.042	32.979	32.823	3.16	3.30
	21.048	25.636	25.478	3.44	
02R 14.85	27.898	33.109	32.845	5.07	4.98
	32.36	38.459	38.160	4.90	
02R 18.60	20.493	23.137	23.101	1.36	1.94
	28.767	32.81	32.708	2.52	
02R 23.20	21.819	31.37	31.001	3.86	3.92
	25.901	30.943	30.743	3.97	

ANNEXE D - Surface spécifique de quelques échantillons

Échantillon	w_L (%)	Surface spécifique (m ² /g)	Échantillon	w_L (%)	Surface spécifique (m ² /g)
02R3.66	60	74	05AB2.54	45	47
02R8.65	66	86	05AH8.05	42	44
02R20.35	62	78	05R6.27	63	81
02R20.83	57	67	05R6.40	67	42
02R22.67	50	55	05R7.45	56	66
03R2.26	67	89	05R8.20	60	73
03R3.72	64	82	05R8.57	52	59
03R7.32	69	94	05R9.66	53	60
03R13.08	74	107	05R12.62	44	46
03R17.20	65	84	05R13.53	48	51
04AB9.10	60	74	06R3.45	76	112
04R2.73	67	89	06R5.62	62	78
04R6.64	59	71	06R8.71	60	74
04R10.48	61	75	06R11.18	54	62
04R12.68	52	59	06R13.12	41	42
04R13.77	56	66	06R14.36	46	49

ANNEXE E - Protocole expérimentale pour la détermination de la CEC

(Oudjehani 1999)

1. Peser 4g de sol dans un tube à centrifugeuse.
2. Déterminer en parallèle sur un autre échantillon le teneur en eau.
3. Mesurer 33 mL d'une solution d'acétate de sodium *1 N* dans un cylindre de 50 mL, puis les ajouter dans le tube à centrifugeuse. Fermer bien le tube et agiter pendant 5 min dans un agitateur Wrist à vitesse 5.
4. Centrifuger à 10000 rpm jusqu'à ce que le surnageant soit clair (environ 10 min).
5. Pipeter le surnageant et s'en défaire en évitant de pipeter des particules de sol. Pour pipeter le fond utiliser un pipetman 1 mL.
6. Répéter les étapes 3, 4 et 5 deux autres fois.
7. Mesurer maintenant 33 mL d'alcool isopropylique 99% à aide d'un cylindre gradué 50 mL, ajouter les ensuite dans le tube à centrifugeuse. Fermer bien le tube et agiter pendant 10 min dans un agitateur Wrist à vitesse 5.
8. Faire exactement les étapes 4 et 5.
9. Refaire les étapes 7 et 8 deux autres fois.
10. Ajouter maintenant 33 mL d'acétate d'ammonium *1 N*. Fermer bien le tube et agiter pendant 5 min dans un agitateur Wrist à vitesse 5.
11. Centrifuger à 10000 rpm jusqu'à ce que le surnageant soit clair (environ 10 min).
12. Retirer à l'aide de pipettes 10 mL le surnageant et le récupérer dans un ballon volumétrique de 100 mL.
13. Répéter les étapes 10, 11 et 12 deux autres fois en additionnant les surnageants de l'étape 12 dans le même ballon de 100 mL.
14. Diluer la solution récupérée dans le ballon jusqu'au volume exact de 100 mL avec la solution d'acétate d'ammonium.

15. Doser le sodium par adsorption atomique.

Calcul :

$$CEC = \left(\frac{a}{10}\right) * \left(\frac{1}{23}\right) * \left(\frac{100}{b}\right) \text{ meq/100g de résidu sec}$$

où a est la concentration en sodium (mg/L) et b la masse de résidu sec (g)

ANNEXE F



L'eau interstitielle de l'argile sensible: extraction et analyse

Benabdallah, El Mehdi

Département des génies civil, géologique et des mines - École Polytechnique de Montréal, Montréal, Québec, Canada

Chapuis, Robert P., François Réginensi

Département des génies civil, géologique et des mines - École Polytechnique de Montréal, Montréal, Québec, Canada

RESUME

On connaît mal les mouvements très lents de l'eau interstitielle dans une argile sensible, telle l'argile Champlain de la vallée du Saint-Laurent. Compte tenu des nombreux projets où l'argile peut être utilisée comme barrière d'étanchéité, une meilleure connaissance de la migration des eaux et des ions est requise. Différentes publications ont décrit diverses techniques pour extraire l'eau interstitielle de tout type de sédiment. Il n'existe cependant pas de normes pour réaliser cette extraction. Cependant, comme les conditions d'extraction modifient les conditions de pression, contrainte et gradient hydraulique, elles doivent influencer la qualité chimique de l'eau récupérée. L'article décrit un appareil d'extraction d'eau interstitielle conçu pour une argile sensible. Cet appareil permet d'extraire les volumes d'eau requis pour effectuer diverses analyses chimiques et isotopiques. Les tests réalisés ont fourni des informations sur les pressions d'extraction à utiliser pour ne pas influencer la qualité de l'eau, et recueillir une eau représentative de l'eau interstitielle in situ. L'article présente ensuite la variation des concentrations des ions majeurs et des isotopes de l'eau interstitielle extraite d'un dépôt d'argile Champlain, en fonction de la profondeur de l'échantillon. Ces données ont permis de tirer plusieurs conclusions sur l'âge relatif de l'eau dans l'argile, et sur les très lents mouvements de l'eau interstitielle.

ABSTRACT

The movements of the clay pore water and major ions in sensitive clay, like the Champlain clay from Saint-Lawrence Valley are not well known. A better knowledge of the process of migration of water and ions is a prerequisite to all the projects actually held in the field of hydrogeology and many other civil engineering studies. Different technical publications described the different techniques used by the authors in order to extract the pore water from different kind of sediments. The article describes an apparatus conceived in order to extract pore water from sensitive clay. The volumes of water obtained are sufficient to carry out various chemical and isotopic analyses. The tests provided information on the pressures to be used for the extraction of water from sensitive clays without influencing the water chemistry and that permits to collect representative samples of the pore water. The paper also presents then the variation of the concentrations of the major ions and the isotopes of pore water extracted from the Champlain clay in function of the depth of the sample. These data allowed drawing several conclusions about the relative age from water in clay and on the very slow movements of pore water.

1 INTRODUCTION

La bonne connaissance du mouvement des ions majeurs et de l'eau interstitielle dans une argile sensible est devenue primordiale compte tenu des nombreux projets où l'argile est utilisée comme barrière d'étanchéité et aussi pour expliquer divers phénomènes géotechniques. Cela passe par une analyse chimique de l'eau interstitielle de l'argile et la caractérisation de ses constituants chimiques. A ce jour, il n'existe pas encore de norme régissant l'extraction de l'eau interstitielle de l'argile malgré la multitude de recherches conduites dans le domaine de l'hydrogéologie, l'hydrogéologie chimique et la géochimie. Plusieurs chercheurs ont utilisé des techniques pour répondre à leurs propres besoins

sans pour autant mettre au point un dispositif standard et une procédure détaillée pour extraire l'eau interstitielle de l'argile. Dans cet article, les auteurs décrivent le procédé mis au point dans leur laboratoire pour extraire des échantillons représentatifs d'eau interstitielle à partir de cylindres d'argile, les tests réalisés pour valider ce dispositif et quelques résultats obtenus pour une argile Champlain.

2 L'EXTRACTION D'EAU INTERSTITIELLE DES SÉDIMENTS DANS LA LITTÉRATURE

Plusieurs articles apparus dans la littérature scientifique traitent de méthodes d'extraction d'eau interstitielle de différents types de sédiments. Ortega et al. (1996) ont extrait l'eau interstitielle en

comprimant l'argile avec une presse hydraulique. Le dispositif expérimental est décrit en détail par Patterson et al. (1978). Un volume de 150 mL d'eau est ainsi obtenu à partir d'un échantillon d'argile. Une seringue stérilisée est directement connectée au dispositif d'extraction d'eau pour éviter tout contact de l'eau avec l'atmosphère. L'eau obtenue est filtrée et acidifiée pour les analyses de cations.

Une étude réalisée par l'OCDE (2000) traite de l'extraction de l'eau interstitielle des roches argileuses pour fins de caractérisation géochimique. En premier lieu, l'emphasis est mise sur le système argile/eau. En effet, il existe une interaction entre différentes composantes du système : les minéraux argileux, les ions dissous, les molécules d'eau et la matière organique. Des liaisons chimiques de différentes forces et énergies existent entre toutes ces espèces. Lors de l'extraction de l'eau, ces liaisons doivent être brisées et une réponse non linéaire du système ainsi qu'un fractionnement isotopique et chimique sont constatés. Cela est principalement dû à la baisse de la teneur en eau dans l'argile qui renforce des liaisons chimiques et en crée de nouvelles. Aussi, la porosité réduite du système joue le rôle d'un filtre et donc ralentit ou accélère les ions en fonction de leurs rayons et charges.

L'OCDE (2000) propose plusieurs techniques pour extraire l'eau interstitielle selon les conditions de l'argile et des moyens disponibles. La centrifugation, la lixiviation, le pressage, la distillation sous vide, la distillation azéotropique et l'équilibration directe sont proposés dans ce document. Le tableau ci-dessous résume quelques propriétés de ces techniques.

Tableau 1 : Propriétés des techniques d'extraction d'eau interstitielle des sédiments

Technique	Spécifications	Succion maximale (MPa)	Artefacts
Centrifugation	Faible vitesse (2500 rpm)	0.098	Oxydation de la solution
	Haute vitesse (14000 rpm)	5.3	Oxydation et baisse de la concentration avec l'extraction
	Ultracentrifugation (20000rpm)	2.3	Danger de destruction de la matière organique
Pressage	5 MPa	5	Petit ou indétectable

	70 MPa 552 MPa	<70 <552	Petit ou indétectable jusqu'à 60-100MPa. Quand la pression augmente, on remarque une augmentation ou une baisse des concentrations
«Leaching »	Eau déionisé	-	Dissolution des minerais : échange de cations avec l'argile
	Complexes de haute sélectivité	-	Échange avec les cations adsorbés
Distillation	Sous vide	980	Extraction possiblement incomplète, valeurs ¹⁸ O biaisées
	Azéotropique	980	Extraction possiblement incomplète, baisse de ² H
Équilibration directe	Avec CO ₂	-	Équilibration incomplète
	Avec H ₂ O	-	possiblement, temps d'équilibre difficile à estimer

On constate que toutes les méthodes décrites dans le tableau ci-dessus ont des points faibles qui peuvent avoir d'importantes conséquences sur la qualité des résultats et peuvent biaiser ces derniers.

Bottcher et al. (1997) exposent une nouvelle technique d'extraction d'eau interstitielle, le pressage à haute pression atteignant 110 MPa qui permet d'obtenir un échantillon d'eau à partir de différents espaces lacunaires à différentes pressions. Aussi, on obtient des volumes d'eau provenant de pores rapprochés. Les profils des concentrations de Ca, Mg et Cd en fonction de la profondeur pour trois pressions

d'extraction montrent clairement que plus cette dernière augmente (de 5 à 110 MPa) plus la concentration des cations augmente dans l'eau récupérée. Le même constat est établi pour Mn, K, Na, Al, Fe, et Zn. Ceci n'est par contre pas le cas pour Cu et Pb. L'augmentation de la concentration de ces cations avec la pression d'extraction est due à une hausse de la pression partielle du CO_2 (P_{CO_2}) pendant le pressage. Le produit $(\text{H}^+)(\text{HCO}_3^-)$ augmente directement avec (P_{CO_2}) engendrant une hausse de la concentration des cations basiques. D'un autre côté, le dégazage des échantillons pendant la préparation peut aussi influencer le pH.

Sacchi et al. (2000) traitent des effets de quelques processus ainsi que leurs influences sur la chimie de l'eau interstitielle. En effet, la hausse de pression lors du pressage ou de la centrifugation cause une diminution de la concentration de la solution extraite, la modification de la solubilité de la phase solide et aussi un possible effet sur la composition isotopique de la solution. La diminution de la pression lors de l'échantillonnage ou du conditionnement engendre le dégazage de la solution. Cela peut causer la précipitation de carbonates et la réduction de la porosité. L'oxydation de la phase solide est engendrée par un mauvais échantillonnage ou conditionnement ou aussi par la centrifugation, le « leaching » et le pressage si les opérations ne sont pas conduites dans une atmosphère contrôlée. Cela se traduit par une variation du pH de la solution, une dissolution des carbonates, la modification de la stabilité des autres phases et un échange cationique avec l'argile et la matière organique. Le changement de température n'a pas de conséquences s'il est inférieur à 10 °C. Si la variation est plus grande que cette valeur, la stabilité de la phase solide risque d'être modifiée. Ces effets sont réversibles si l'échantillon est entreposé à la température originale.

L'échange ionique peut apparaître dans toutes les techniques d'extraction existantes. Cela se traduit par un changement majeur de la composition de la solution et par la dissolution et la précipitation de phase solide. On peut évaluer ce phénomène par une modélisation géochimique et dans certains cas, on peut le corriger.

La dissolution et précipitation des sels causent des changements majeurs dans la composition de la solution et résultent en un échange cationique. La dissolution peut être évaluée si la minéralogie de l'argile est connue et la dissolution est estimée par une modélisation géochimique et par une observation minéralogique de l'échantillon sec.

Enfin, une extraction incomplète de l'eau interstitielle résulte en un échantillon d'eau non représentatif de la composition isotopique et chimique de la solution. Il est difficile d'estimer cela sans une compréhension totale et approfondie du système argile/eau. On peut toutefois avoir recourt à la modélisation pour corriger les isotopes stables.

3 DESCRIPTION DU DISPOSITIF D'EXTRACTION

Le dispositif d'extraction consiste en une cellule triaxiale modifiée. La différence entre une cellule triaxiale et la cellule d'extraction est que dans la première, on exerce une contre-pression à la tête et la base de l'échantillon et une pression cellulaire alors que dans la cellule d'extraction, on n'exerce pas de contre-pression, seule la pression cellulaire est exercée sur l'échantillon.

Une fois l'échantillon installé, une membrane est mise autour de l'échantillon d'argile qu'on confine à une pression d'extraction qui est la pression cellulaire. A la base de l'échantillon, des fentes permettent d'évacuer l'eau interstitielle. Cette dernière est acheminée à une éprouvette via une tubulure où on a fixé une seringue à l'extrémité. Cette dernière permet d'acheminer l'eau interstitielle directement à une éprouvette où le vide a été préalablement fait et ainsi empêcher l'eau extraite de rentrer en contact avec l'atmosphère.

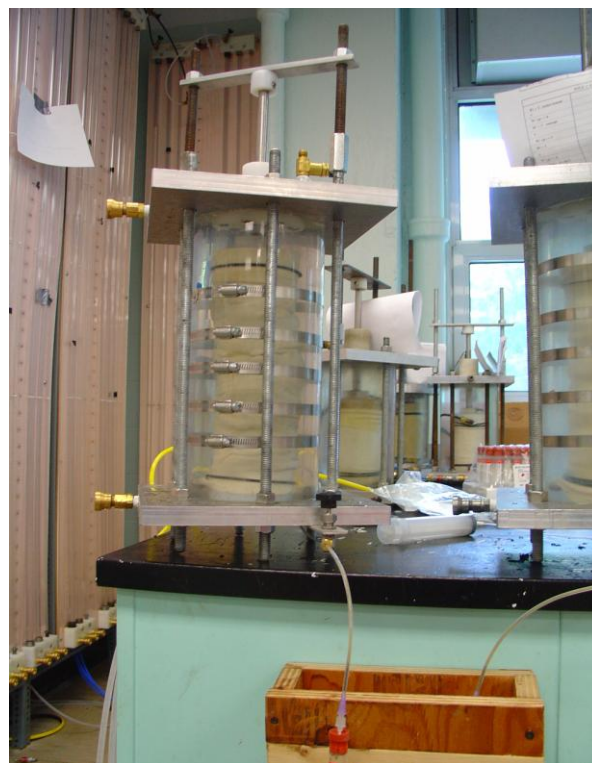


Figure 1 : Photo du dispositif d'extraction

4 MONTAGE DE L'ÉCHANTILLON D'ARGILE

Un échantillon cylindrique d'argile d'une hauteur H comprise entre 20 et 25 cm et d'un diamètre D de 6.9 cm est utilisé dans ce type d'extracteur d'eau interstitielle. Tout d'abord, le cylindre d'argile est coupé avec un fil d'acier en tranches d'un centimètre d'épaisseur. Ensuite, on superpose ces différentes tranches d'argiles en veillant à mettre un papier filtre de type «Whatman» entre les tranches et sur le

sommet et la base de l'argile. Ces papiers permettront de drainer horizontalement l'eau interstitielle extraite de l'échantillon. Une fois le montage réalisé, on entoure l'argile d'un papier filtre dont les propriétés de filtration sont semblables au papier filtre préalablement utilisé et dont la hauteur est égale à la hauteur du bloc d'argile (entre 20 et 25 cm) et le périmètre est égal à 21.67 cm. Cette feuille « filtre » permettra de drainer l'eau verticalement, du haut de l'échantillon vers le bas. Une tubulure en PVC achemine l'eau interstitielle extraite vers une éprouvette sans que cette dernière ne rentre en contact avec l'air.



Figure 2 : Préparation et montage de l'échantillon d'argile

5 INFLUENCE DU PAPIER FILTRE SUR LA CONCENTRATION EN IONS MAJEURS

L'influence du papier filtre sur la concentration en ions chlorure et sodium dans l'eau extraite a été contrôlée afin de vérifier qu'aucun phénomène accessoire tel l'adsorption ne nuisait aux résultats. Des solutions de chlorure de sodium à des concentrations variant de 150 à 2800 mg/L ont ainsi été préparées et mises en contact avec différentes masses de papier filtre. Les résultats montrent que les concentrations après dix jours de contact ne varient pas de manière

significative par rapport aux concentrations des solutions initiales et ce, quelque soit la masse de papier utilisée.

6 TEST À BLANC

Le test a été réalisé dans les mêmes conditions qu'un essai réel en remplaçant l'échantillon d'argile par des pièces en plastique UHMW identiques à celles utilisées à la tête et à la base de la cellule d'extraction. L'eau circulant a été analysée avant et après passage dans l'appareil. Les résultats montrent que les concentrations en ions chlorure et sodium de l'eau extraite ne sont pas influencées de manière significative par le procédé d'extraction.

7 PERMÉABILITÉ DE LA MEMBRANE

Pour vérifier la perméabilité de la membrane et être certain que cette dernière empêche l'eau présente dans la cellule de la traverser et rejoindre l'échantillon, on enveloppe la membrane et l'échantillon dans une deuxième membrane et on place un papier filtre entre ces deux membranes. Une fois l'extraction finie, on vérifie que le papier filtre est sec. Ce test a été réalisé lors de trois essais : dans chacun de ces derniers, le papier filtre était sec après l'extraction d'eau.

8 INFLUENCE DE LA PRESSION D'EXTRACTION

Afin de vérifier l'effet de la pression d'extraction sur la chimie de l'eau interstitielle, on analyse plusieurs volumes d'eau qu'on extrait d'un même échantillon d'argile à différentes pressions.

Des essais mécaniques conduits sur des échantillons d'argiles Champlain (Benabdallah, 2007) démontrent que la pression de préconsolidation se situe autour de 250 kPa. L'attention sera portée sur ce point afin de savoir si la consolidation de l'argile modifie la chimie de l'eau interstitielle.

Les analyses de l'eau interstitielle concernent Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} , K^+ et Ca^{2+} . On applique par étapes des pressions d'extraction de 100, 150, 180, 250, 350 et 550 kPa de telle sorte à avoir des pressions d'extraction inférieures et supérieures à la pression de préconsolidation de l'argile. Quoique les extractions à basses pressions (100, 150, 180 kPa) ne permettent d'obtenir que des petits volumes d'eau (10 mL environ), ils sont suffisants pour effectuer des analyses d'ions majeurs.

La Figure 3 ci-dessous présente un exemple de résultats obtenus sur l'échantillon ST-17

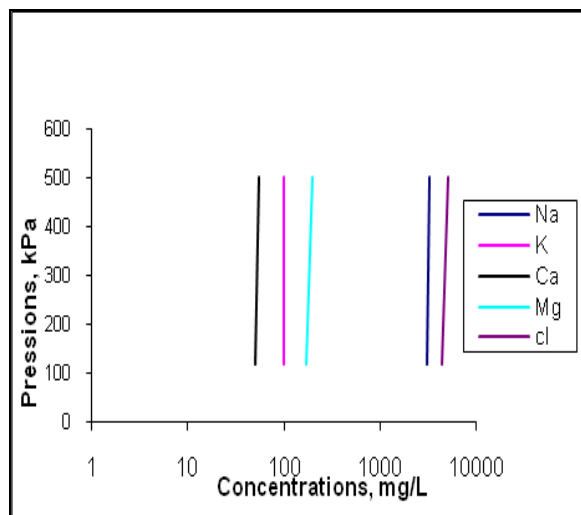


Figure 3: Effet de la pression d'extraction sur la concentration des espèces chimiques (Échantillon ST-17)

Les analyses d'ions montrent que jusqu'à une pression d'extraction de 600 kPa (pression maximale de la cellule), la pression d'extraction n'a pas d'influence sur la chimie de l'eau. En effet, la concentration de tous les ions analysés varie de moins de 5% dans la totalité des paliers de pression utilisés. Toutefois, même si la pression d'extraction n'influence pas la chimie de l'eau, il est préférable d'utiliser deux ou trois paliers de pressions avant d'exercer la pression maximale (600 kPa) sur l'échantillon afin d'éviter de créer un grand gradient hydraulique et provoquer une érosion de l'échantillon.

9 ANALYSE DE L'EAU INTERSTITIELLE

Le dispositif décrit dans cet article a permis de tracer le profil de concentration d'anions, de cations, d'iode et d'isotopes ^{18}O et ^2H en fonction de la profondeur pour deux forages réalisés dans une argile Champlain. Cette argile provient d'un site situé sur la bordure de l'autoroute 640 à 2 km au nord de la ville de Lachenaie et à environ 40 km au nord-est de Montréal. Ce site est caractérisé par la présence d'une couche d'argile variant entre 17 et 24 m couverte d'une couche de sable et de sol organique.

9.1 Méthode de forage et d'extraction des échantillons

Les échantillons de sol utilisés proviennent de forages réalisés dans l'argile et sont récupérés dans des tubes Shelby qui une fois extraits avec un piston dans le laboratoire, permettent d'obtenir des cylindres d'argile d'un diamètre de 6.90 cm et d'une hauteur variant entre 20 cm et 25 cm.

Afin d'éviter le remaniement de l'argile pendant le forage, ces derniers sont réalisés par battage et lavage intérieur (jets d'eau vers le haut uniquement) d'un tubage lisse de calibre HW. Le forage est prolongé sur 6 m dans le roc par carottage HQ ou NQ.

9.2 Résultats des analyses chimiques

Des analyses chimiques ont été effectuées sur les échantillons d'eau interstitielle extraits de l'argile et aussi sur des échantillons d'eau provenant du roc.

Les résultats obtenus permettent de tracer les profils de concentrations en fonction de la profondeur. En ce qui concerne les ions Na^+ et Cl^- , on constate que pour les deux forages analysés, ces valeurs augmentent considérablement avec la profondeur (jusqu'à 70 fois). L'alcalinité augmente aussi mais avec des proportions moindres (environ 3 fois). Aussi, la tendance des concentrations à augmenter en fonction de la profondeur est constatée lors du passage de l'argile au roc. Ces résultats confirment que la salinité de l'eau sur ce site est extrêmement élevée ce qui la rend impropre à la consommation et à l'exploitation agricole.

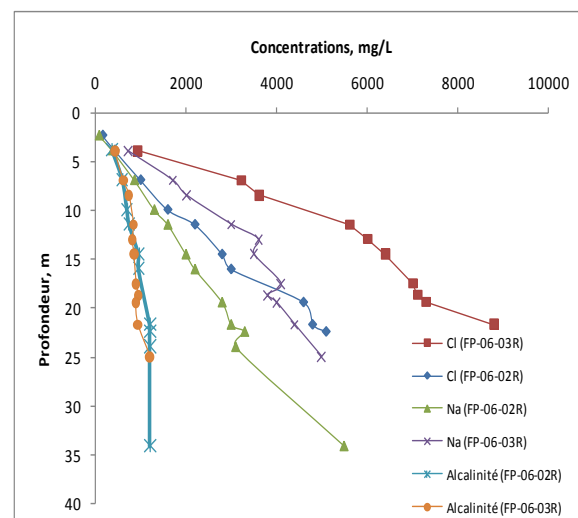


Figure 4 : Variation de l'alcalinité et de la concentration de Na^+ et de Cl^- en fonction de la profondeur

Pour les autres ions (K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} et SO_4^{2-}), on remarque que les concentrations en fonction de la profondeur augmentent pour K^+ , Ca^{2+} et Mg^{2+} (Figure 5) dans l'argile. Par contre, lors du passage dans le roc, ces dernières diminuent à l'exception de Ca^{2+} qui continue à augmenter dans le roc. Aussi, la concentration de SO_4^{2-} diminue dans le forage FP-06-03R (Figure 6). Une explication de ce phénomène existe. Cette diminution est une des caractéristiques de la sulfatoréduction, un important processus anaérobie qui a eu lieu pendant la diagenèse des sédiments présents dans les fonds marins (Berner 1964) et les fonds de lacs (Lovely et Klug 1986). Les valeurs de SO_4^{2-} approchent le zéro dans l'eau interstitielle à cause de la sulfatoréduction (Lasaga et Holland, 1976). Dans des dépôts organiques riches en matière organique décomposable, les bactéries sulfatoréductrices oxydent la matière organique,

consommant le SO_4^{2-} dissout, et produisent HS^- et CO_2 .

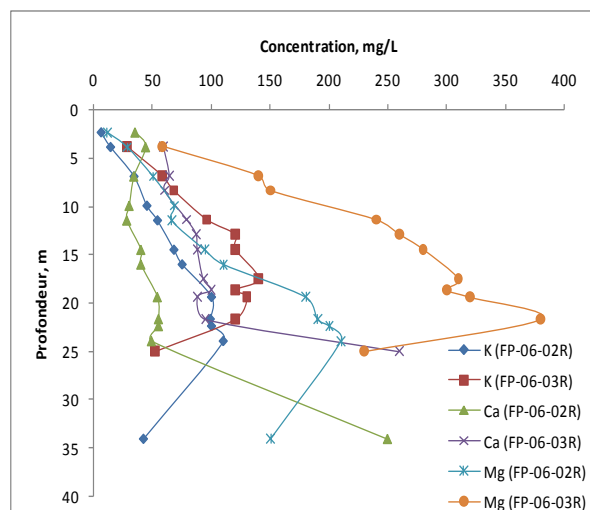


Figure 5 : Variation de la concentration de K^+ et de Ca^{2+} et Mg^{2+} en fonction de la profondeur

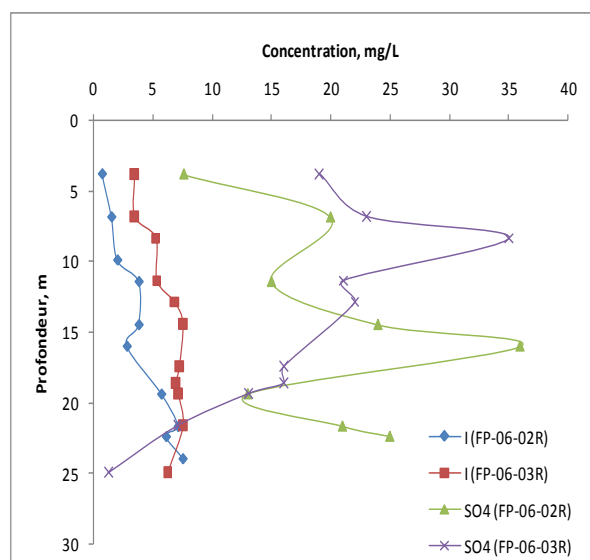


Figure 6 : Variation de la concentration de SO_4^{2-} et de I^- en fonction de la profondeur

Enfin, dans la figure 6, on constate que la concentration de l'iode augmente avec la profondeur. Sachant que l'iode est une des caractéristiques des eaux marines, on peut dire qu'une eau d'origine marine est présente dans l'eau interstitielle de l'argile. Aussi, on constate que plus on se dirige vers la surface, plus l'eau est diluée.

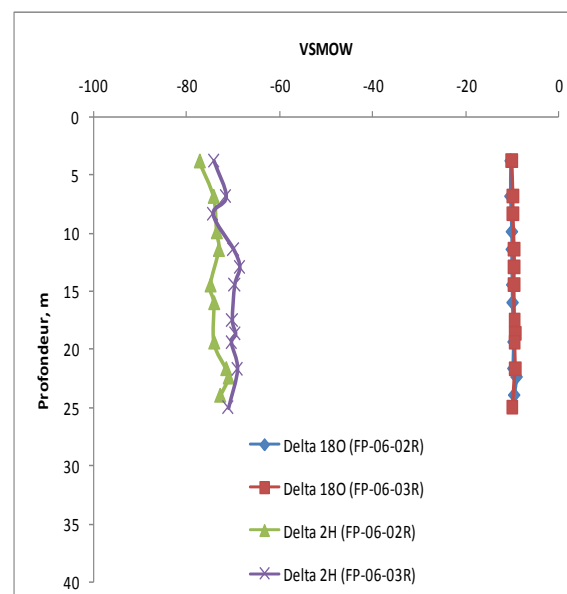


Figure 7 : Variation de $\delta^2\text{H}$ et $\delta^{18}\text{O}$ en fonction de la profondeur

Un autre type d'analyse a été réalisé sur l'eau interstitielle de l'argile et dans l'eau échantillonnée dans le roc. Il s'agit d'une analyse isotopique sur les isotopes ^2H et ^{18}O afin de déterminer l'âge relatif de l'eau analysée. D'après la figure 7, on remarque que la variation de $\delta^{18}\text{O}$ et de $\delta^2\text{H}$ en fonction de la profondeur est minimale. Cette profondeur couvre toute l'épaisseur de la couche d'argile. Sachant que les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ dans l'eau de pluie dans la région de Montréal sont comprises entre -8 et -12 ‰ VSMOW, que les analyses utilisant le ^{18}O permettent de distinguer des zones d'eaux souterraines de différentes origines et que ce dernier n'est pas influencé par les processus géochimiques, on peut donc affirmer, au vu de ces résultats, que les eaux de précipitations et de fonte des neiges s'infiltrent à travers la couche d'argile jusqu'à une profondeur de 25 m et donc jusqu'au till et au roc. L'eau interstitielle dans l'argile à toutes les profondeurs investiguées a donc la même origine atmosphérique.

10 CONCLUSION

Le dispositif d'extraction d'eau interstitielle mis au point par les auteurs a permis d'obtenir des échantillons d'eau représentatifs de l'eau présente dans la couche d'argile à différentes profondeurs. Différents essais ont permis de montrer que la pression d'extraction, le papier filtre et les différentes composantes du système n'ont pas d'influence sur la chimie de l'eau.

Une fois analysés, les échantillons d'eau interstitielle ont permis de tracer les profils de distribution des concentrations des anions, cations et isotopes ^{18}O et ^2H dans la couche d'argile en fonction de la profondeur. Les résultats confirment que l'eau présente dans l'argile est salée et montrent une

importante augmentation de la concentration des chlorures, du sodium, de l'alcalinité et du magnésium en fonction de la profondeur.

Enfin, on constate aussi à partir des analyses isotopiques que l'eau présente aux différentes profondeurs investiguées a la même origine atmosphérique.

REMERCIEMENTS

Les auteurs tiennent à remercier Antonio Gatien pour son aide dans les essais de laboratoire et lors des déplacements sur les sites d'étude et la compagnie BFI pour nous avoir permis l'accès à ses propriétés.

BIBLIOGRAPHIE

Benabdallah, E. M. and Chapuis R. P. (2007). Studying the influence of scale effects when computing the hydraulic conductivity of a Champlain clay. 60th Canadian Geotechnical Conference and 8th Joint CGS and IAH-CNC Conference. Ottawa, Canada.

Bottcher G., Brumsack H-J., Heinrichs H. and Pohlmann M. (1997). A new highpressure squeezing technique for pore fluid extraction from terrestrial soils. *Water, Air, and Soil Pollution*, Volume 94, Numbers 3-4, March 1997, pp. 289-296(8)

Lovely, D. R. & M. J. Klug. (1986). Model for the distribution of sulfate reduction and methanogenesis in freshwater sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 50: 11–18.

Lasaga, A. C., and H. D. Holland. (1976). Mathematical aspects of non-steady-state diagenesis: *Geochimica Cosmochimica Acta*, v. 40, p. 257–266

OCDE. (2000). Porewater extraction from argillaceous rocks for geochemical characterization. OCDE

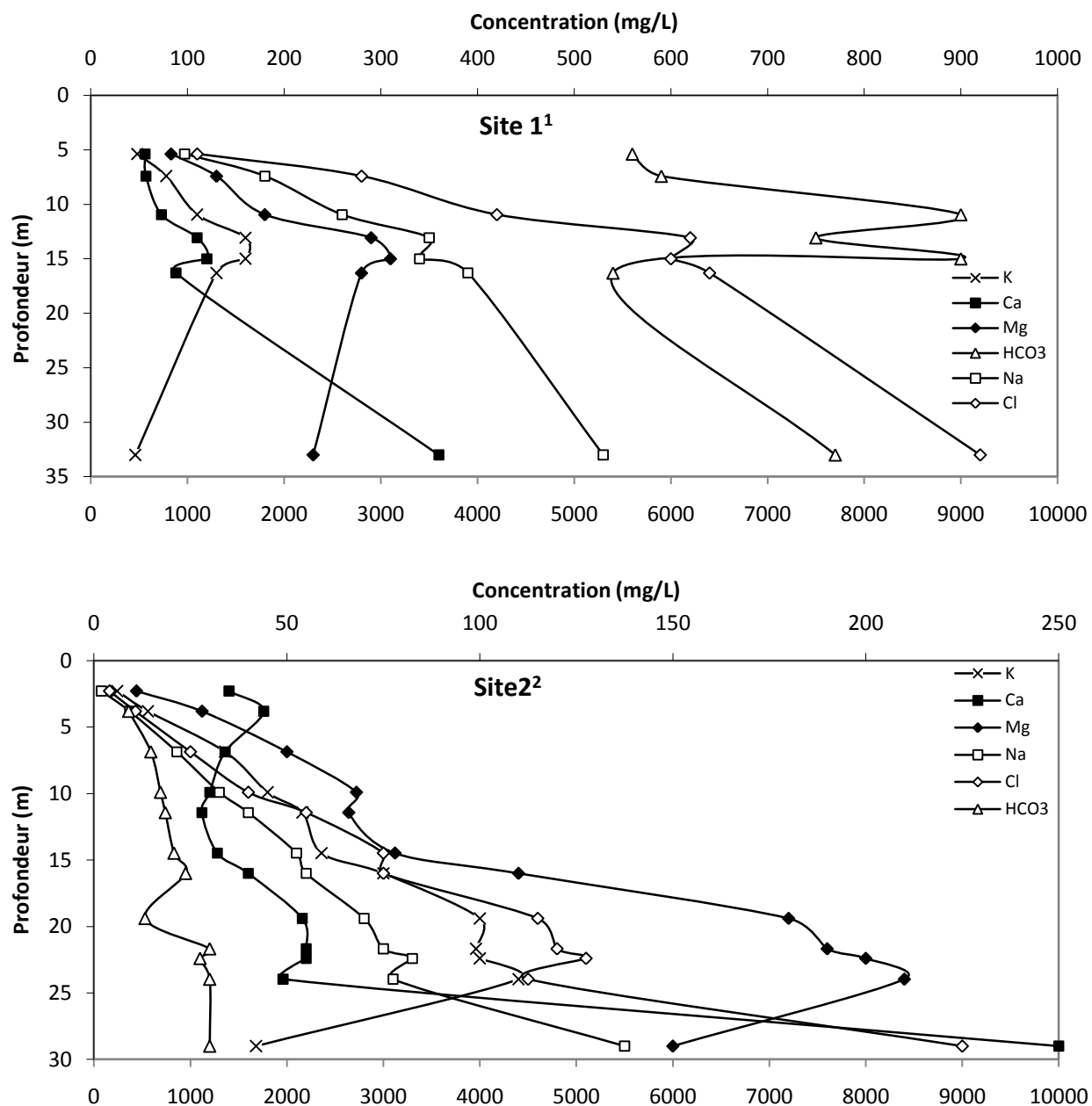
Ortega, G.A., J.A. Cherry and R. Aravena. (1997). Origin of pore water and salinity in the lacustrine Aquitard overlying the regional aquifer of Mexico City. *Journal of Hydrology*. **197**, pp. 47–69

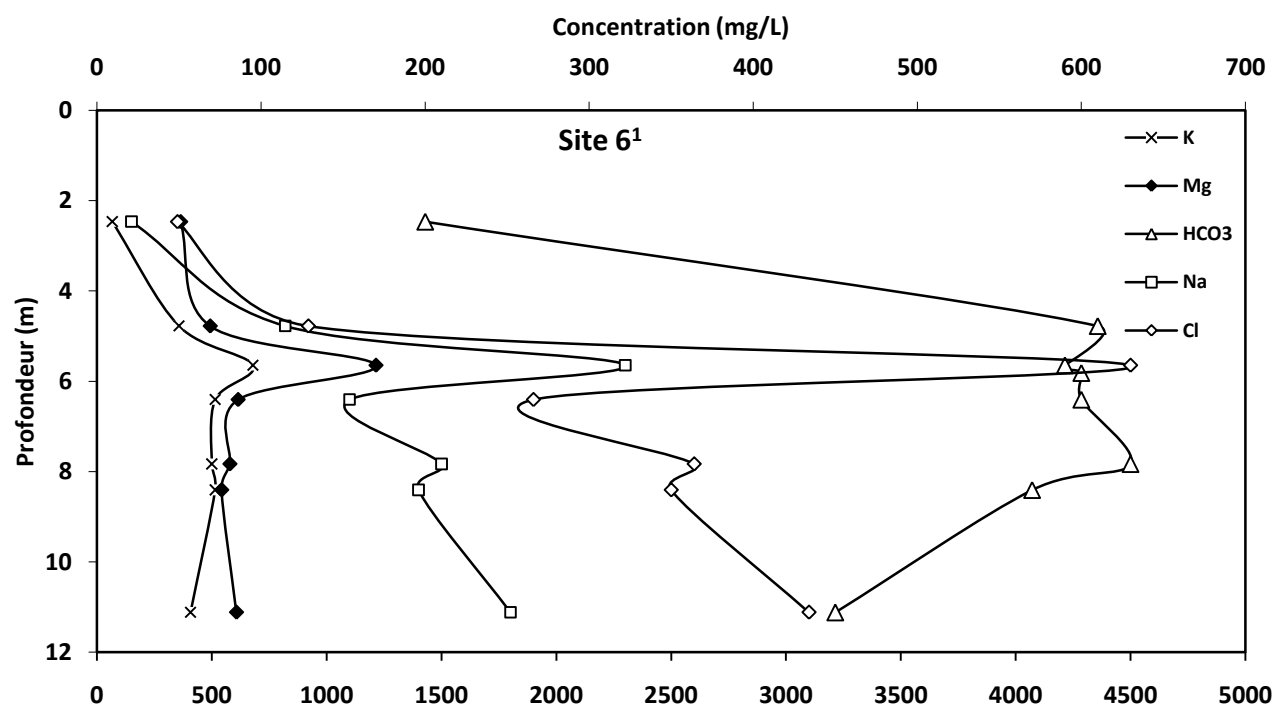
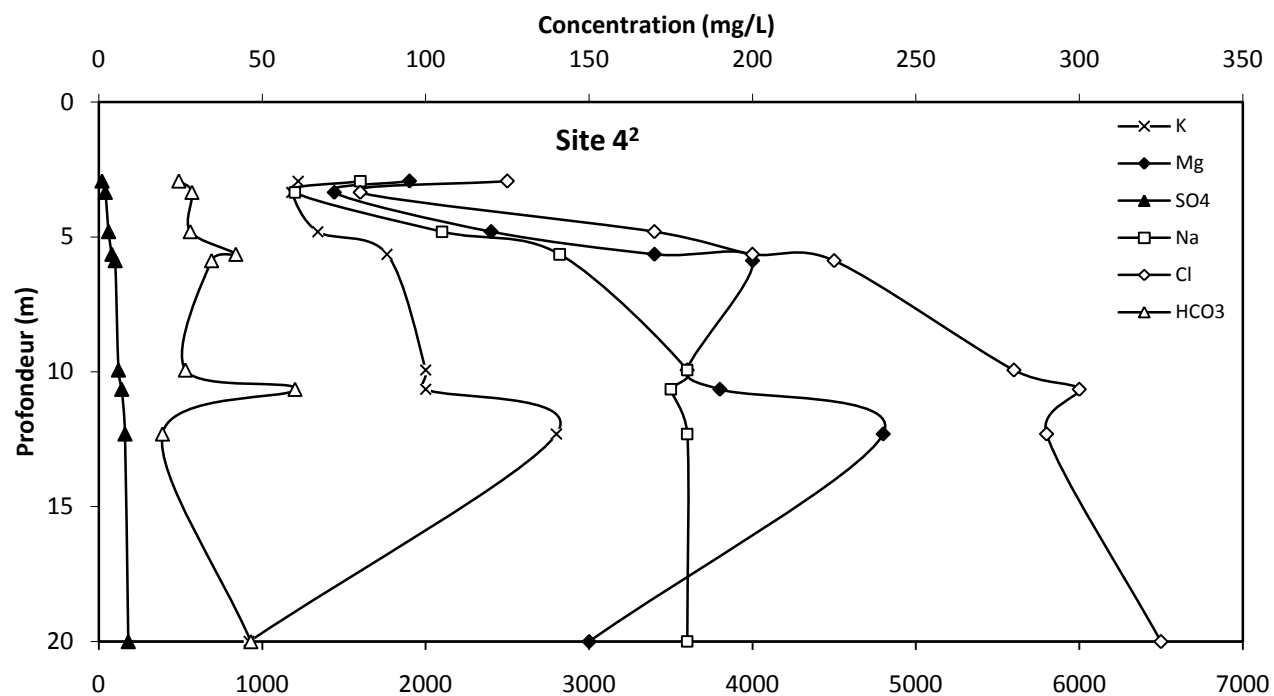
Patterson R.J., Frape S.J., Dykes L.S and Macleod R.A. (1978). A coring and squeezing technique for the detailed study of subsurface water chemistry. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 15: 162-169

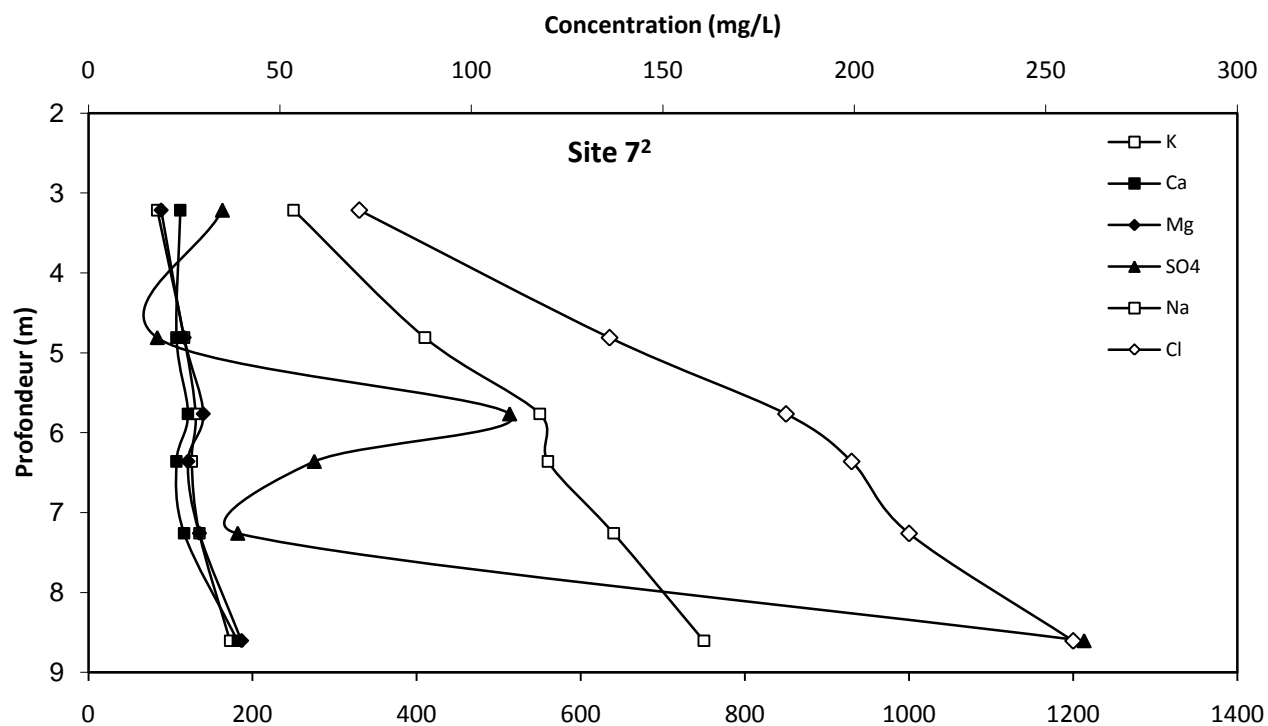
Sacchi E., Michelot J-L, Pitsch H., Lalieux P., Aranyossy J-F. (2000). Extraction of water and solutes from argillaceous rocks for geochemical characterisation: Methods, processes, and current understanding. *Hydrogeology Journal*, 9: 17–33.

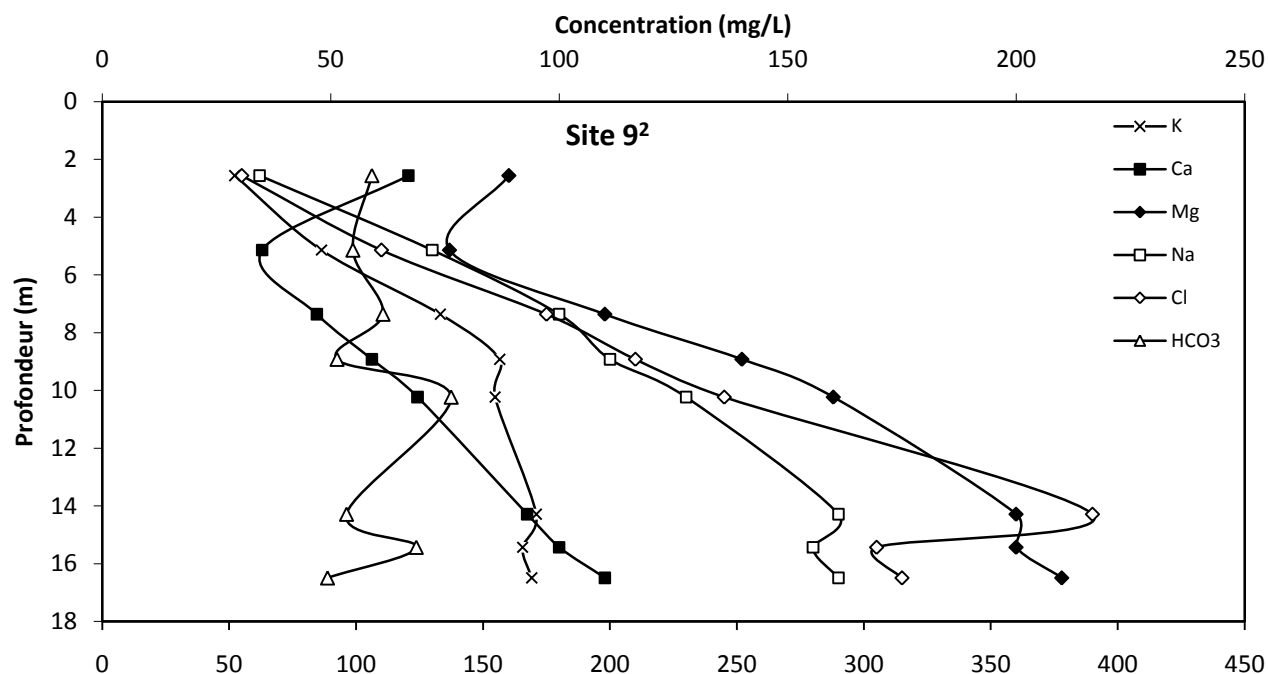
ANNEXE G - Données géochimiques. Extractions à basses pressions

ANNEXE G.1 : Profils de concentrations en fonctions de la profondeur.









1 : L'échelle horizontale du bas est utilisée pour Na et Cl.

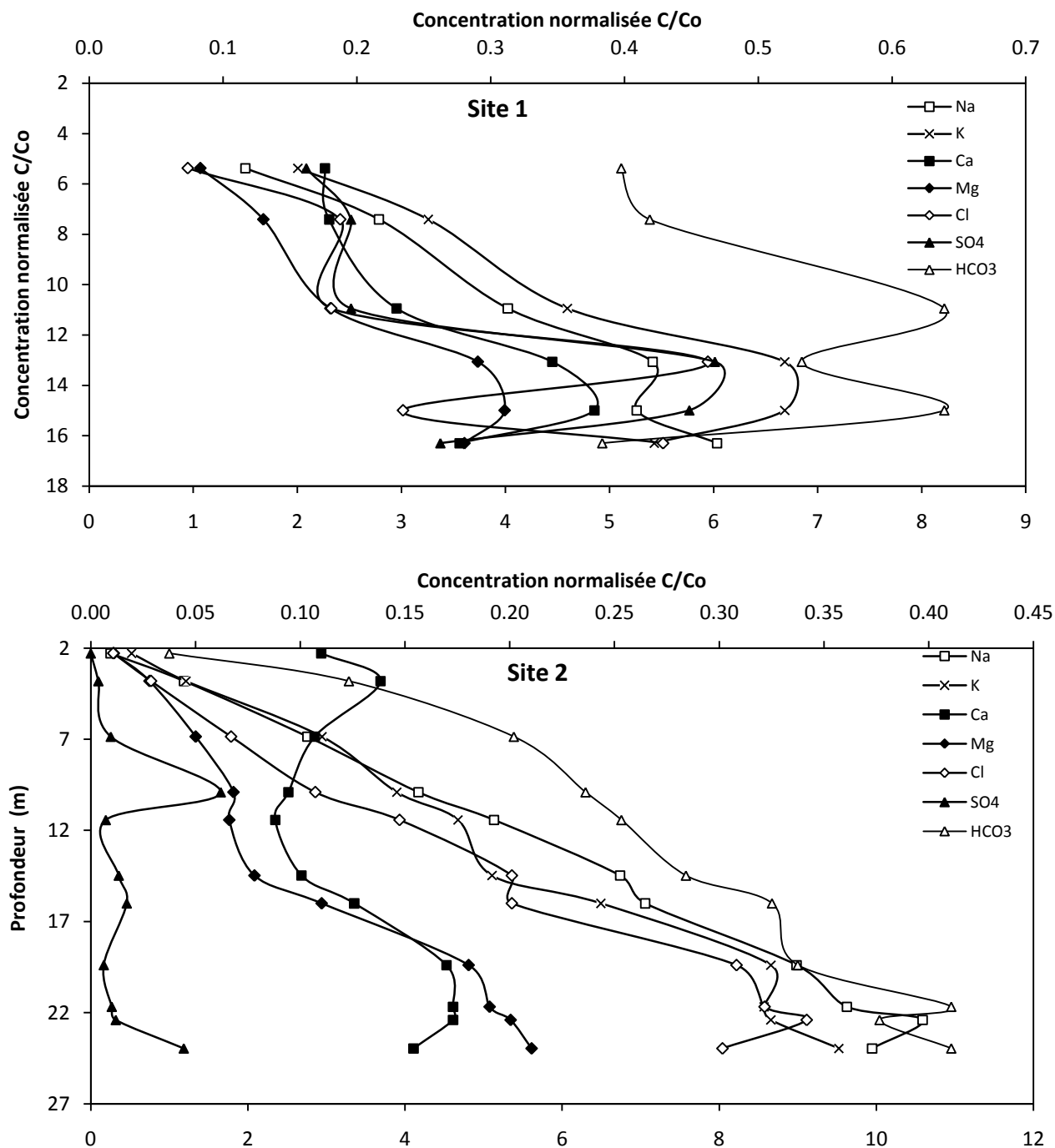
2 : L'échelle horizontale du bas est utilisée pour Na, Cl et HCO₃.

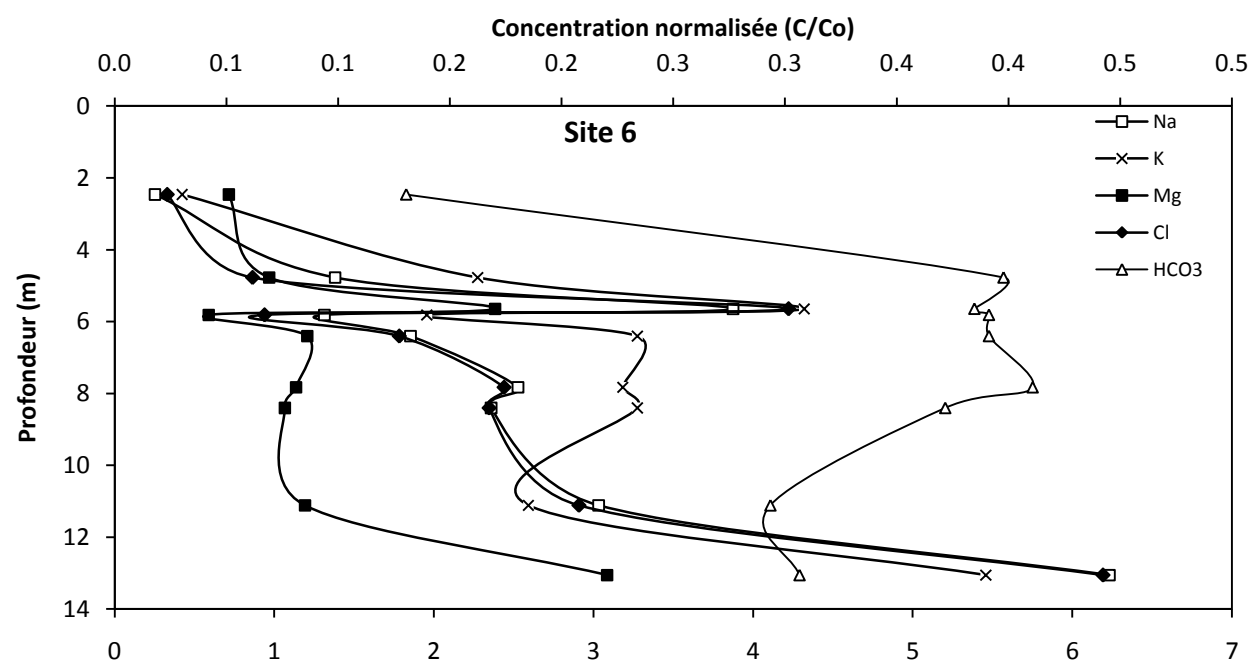
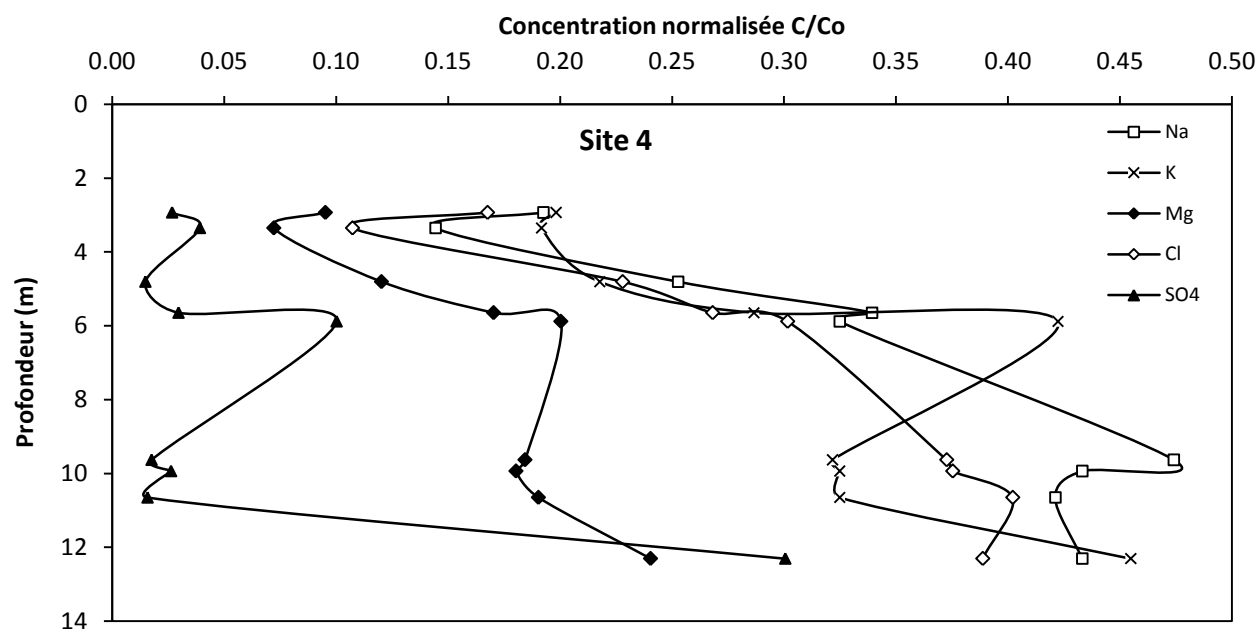
3 : L'échelle horizontale du bas est utilisée pour HCO₃.

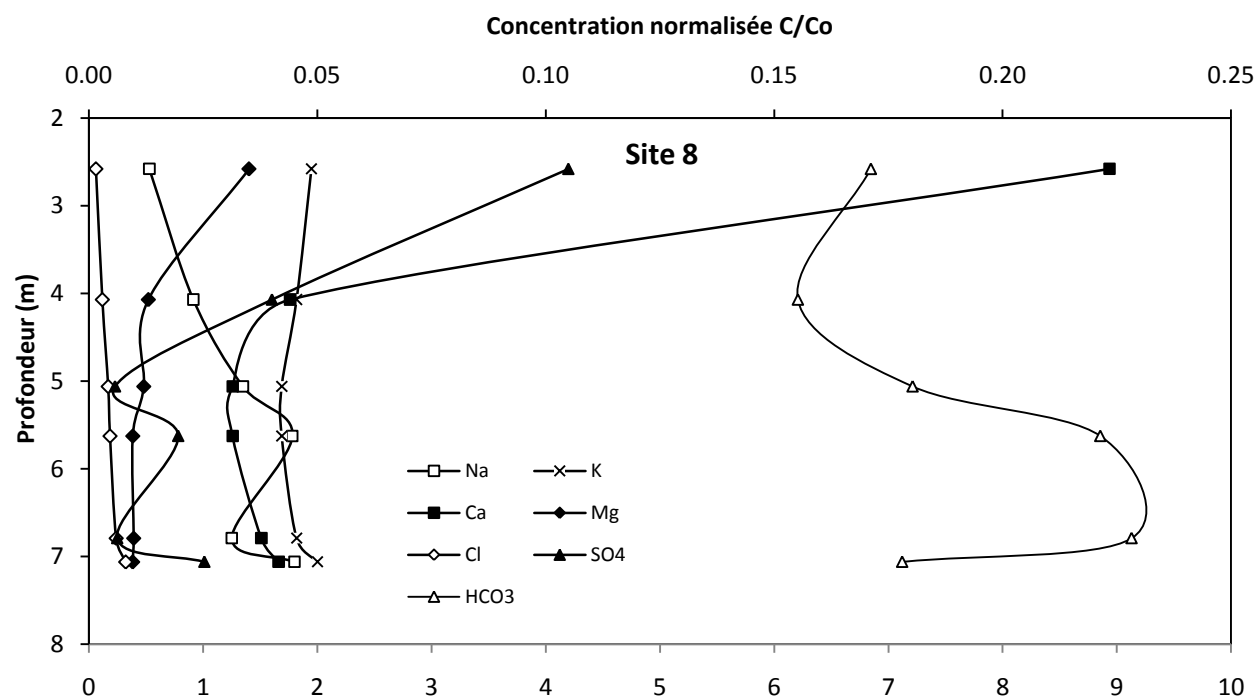
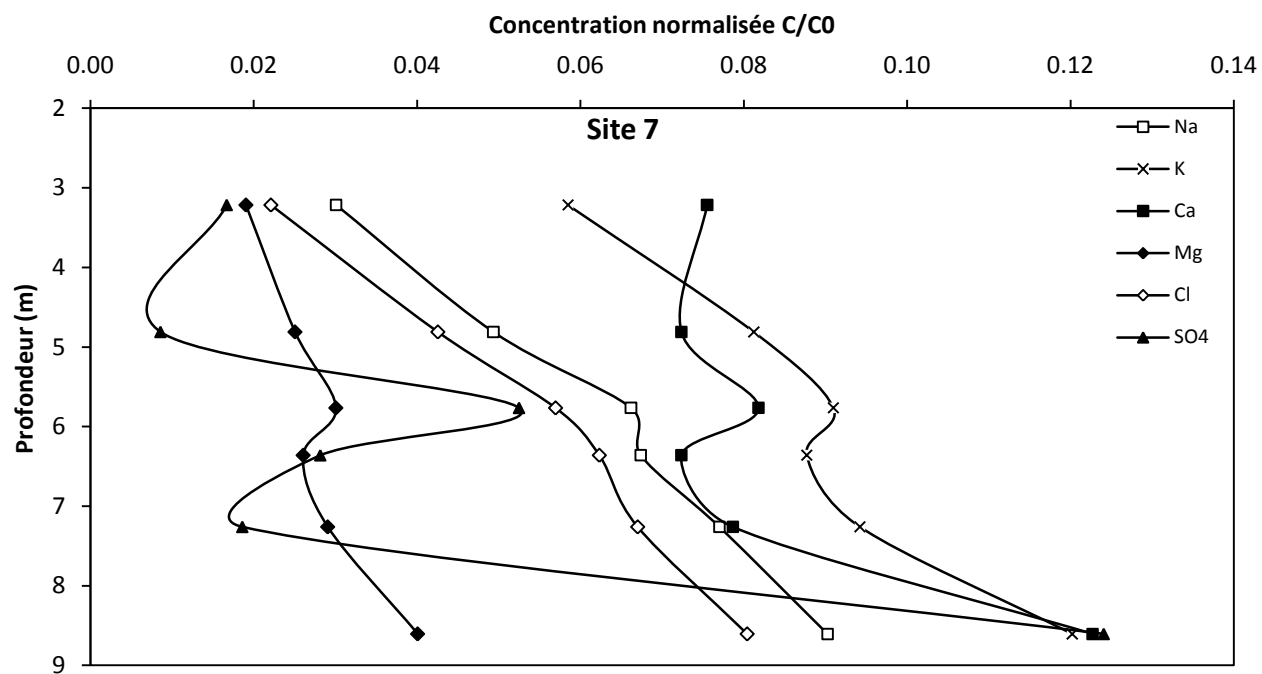
Note : Pour 07R les alcalinités ont été modifiées pour satisfaire l'électroneutralité.

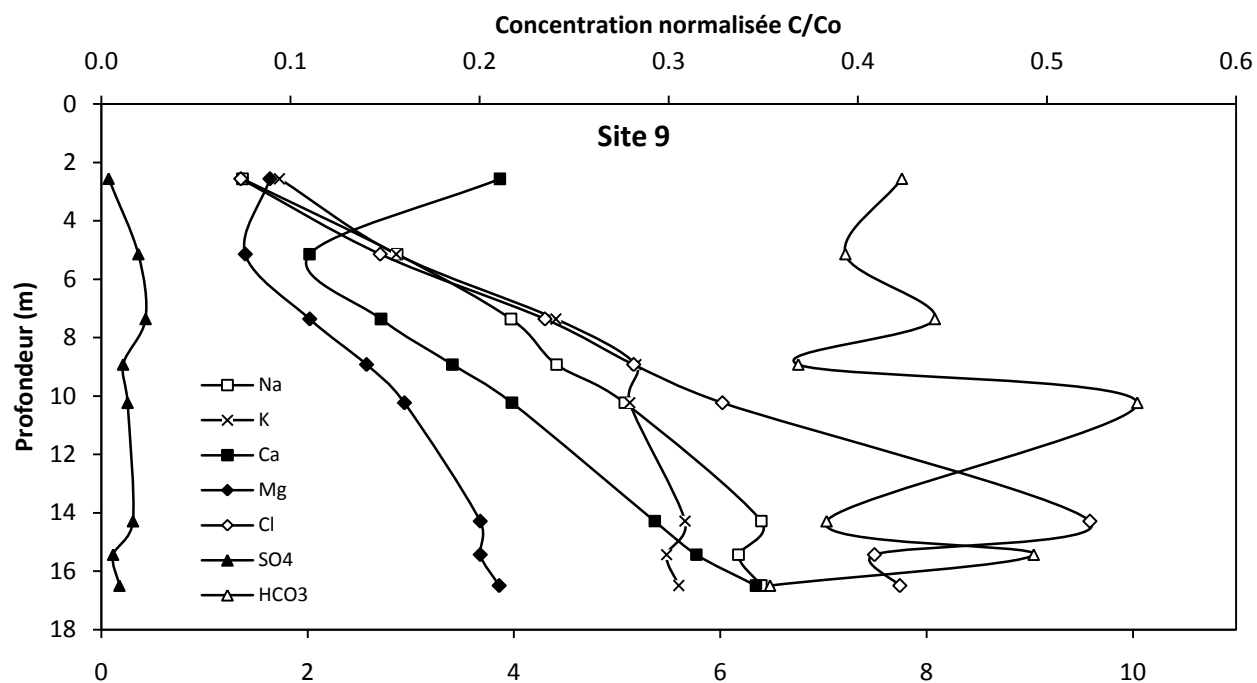
Les profils du site 5 ne sont pas présentés car les écarts à l'électroneutralité sont trop importants.

ANNEXE G.2 : Profils de concentrations normalisées aux concentrations hypothétiques de l'eau de la mer de Champlain.



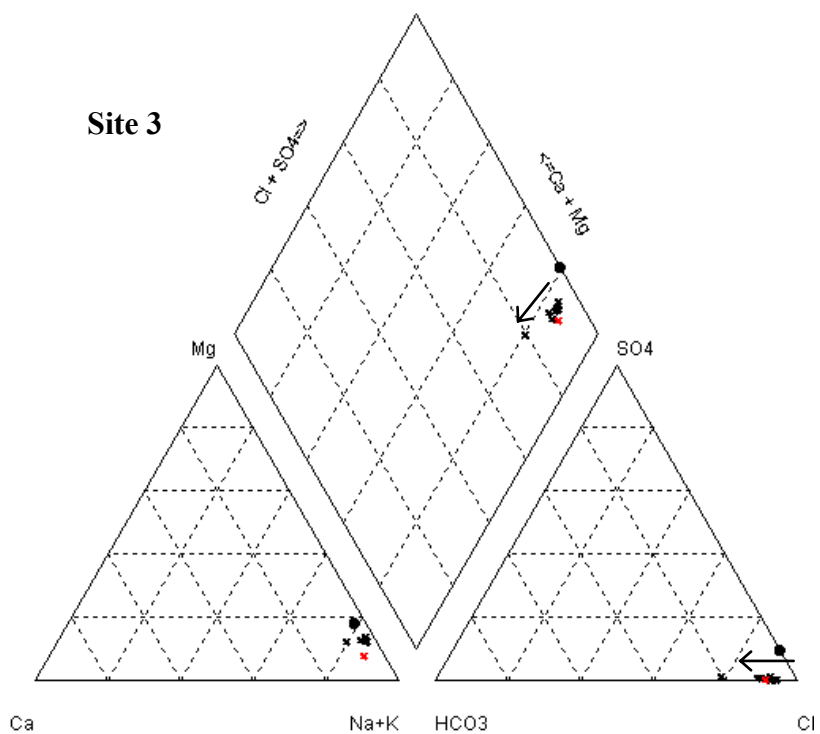
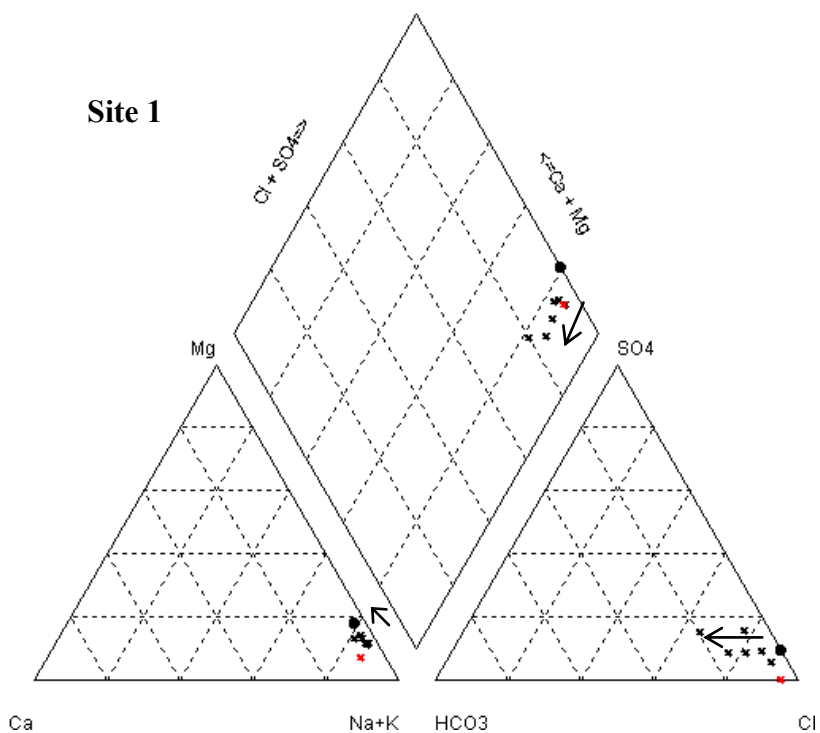


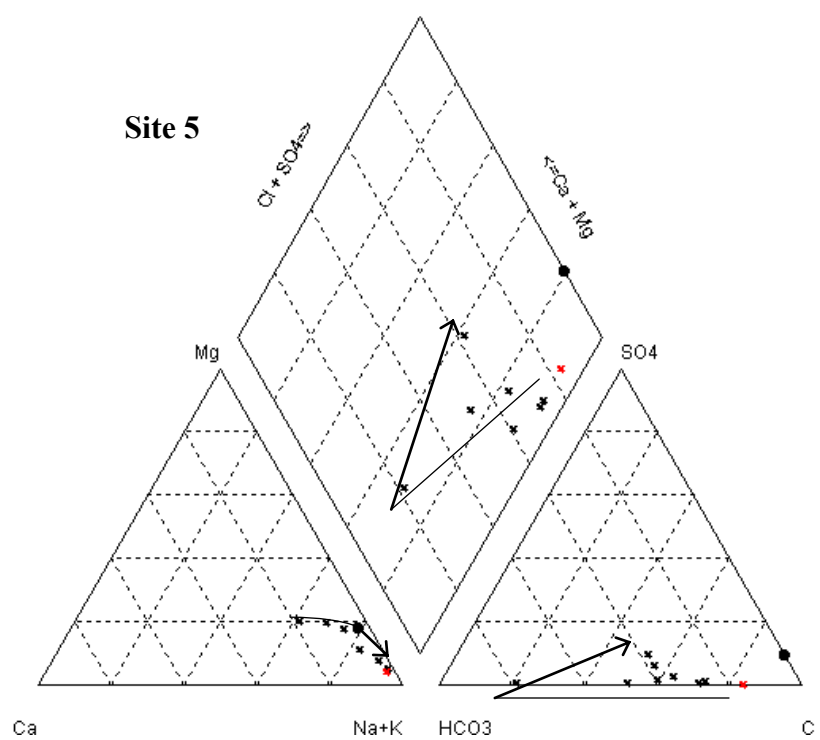
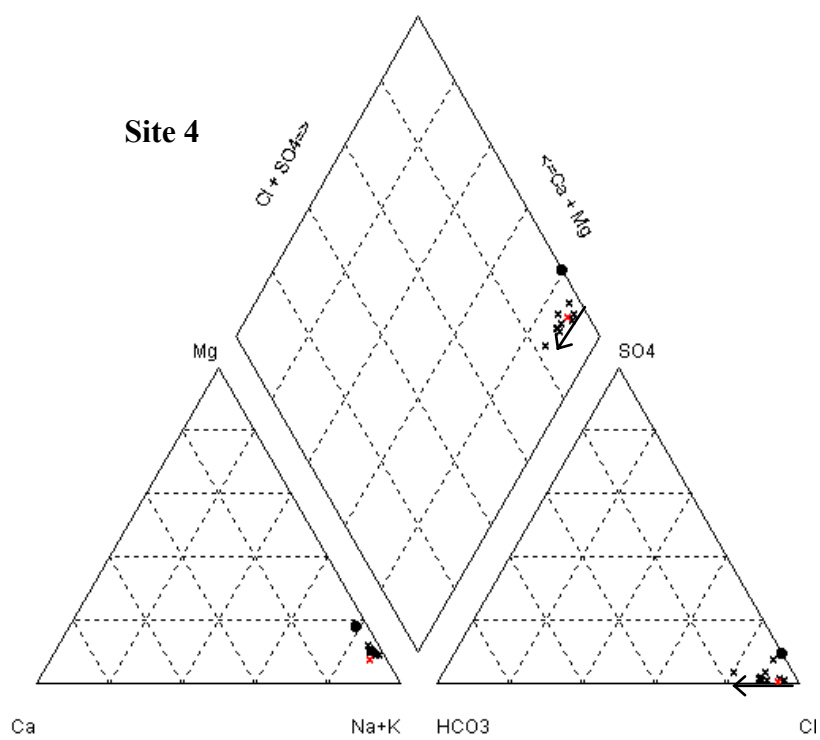


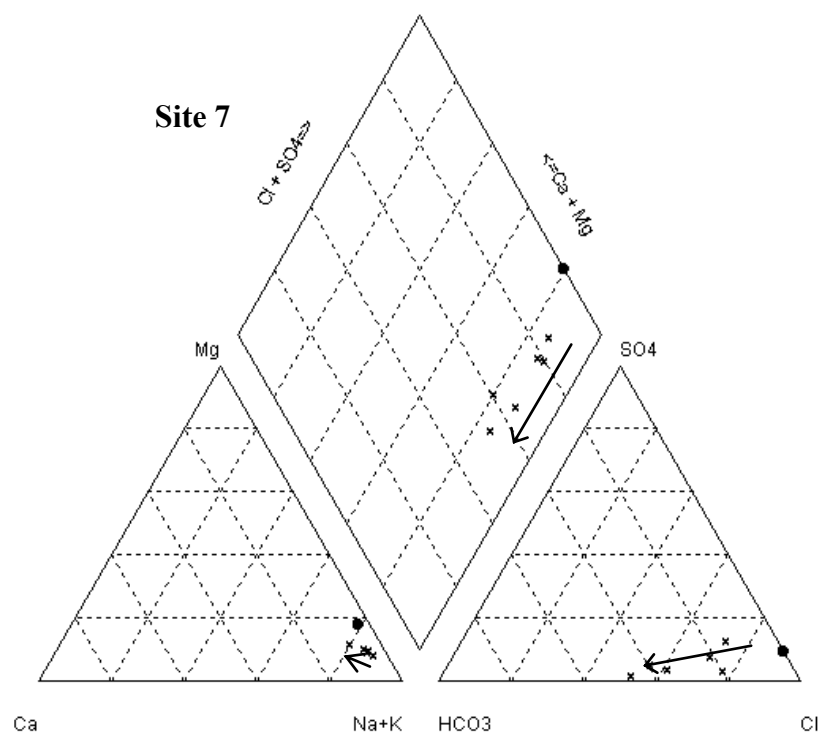
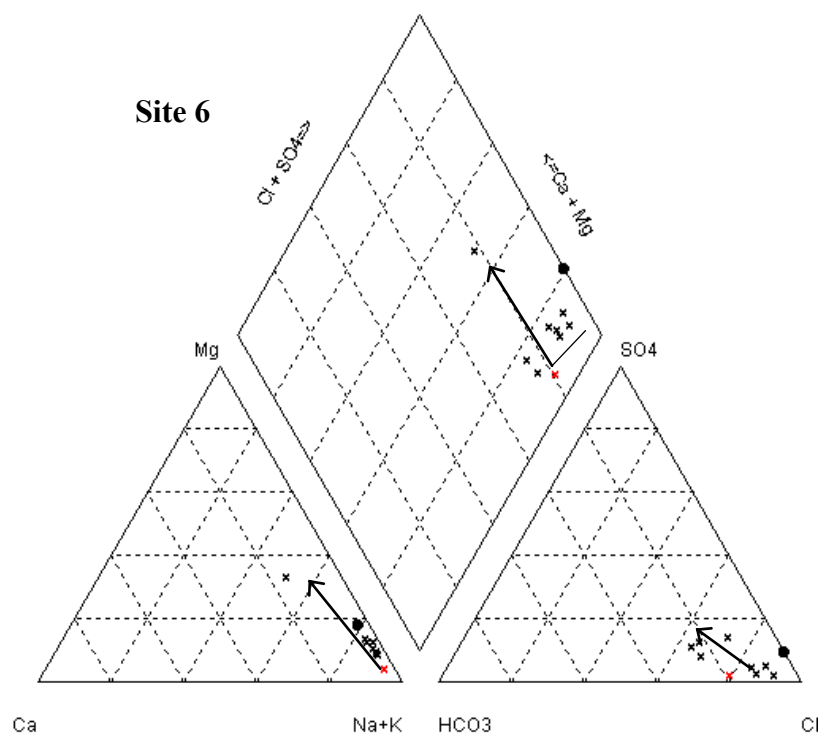


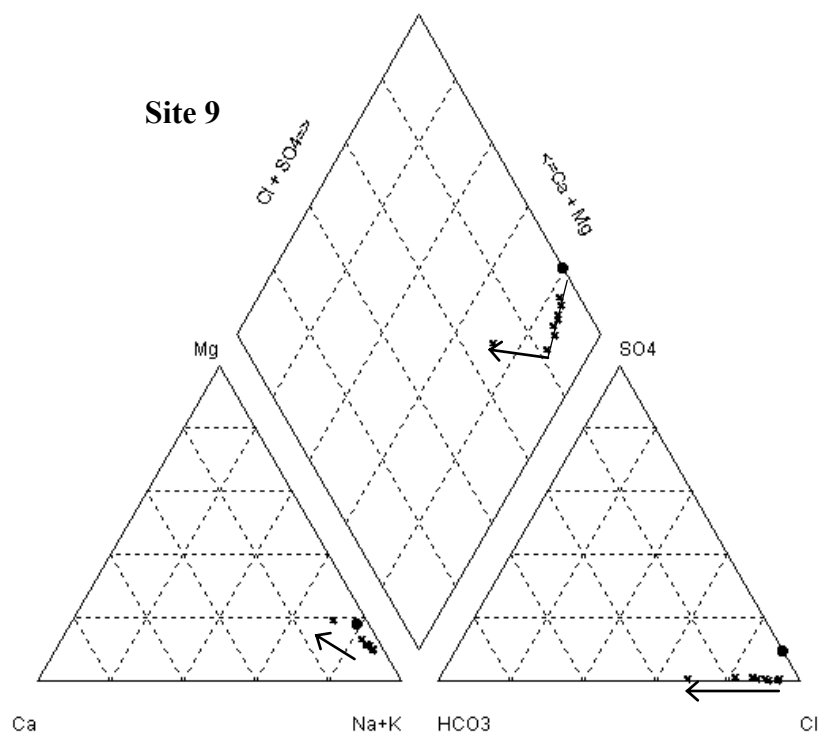
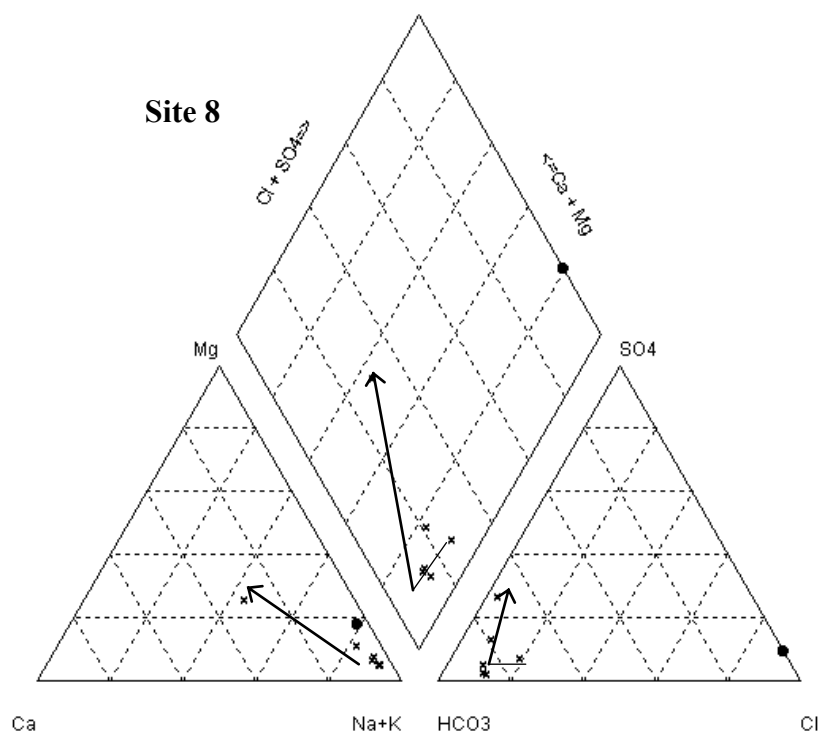
Note : Par souci de clarté, certaines courbes ont été omises sur certaines figures, comme souvent celle du sulfate par exemple. Son comportement est néanmoins toujours le même : irrégulier avec des concentrations bien moindres que dans l'eau de mer.

ANNEXE G.3 : Diagrammes de Piper









ANNEXE H - Algorithmes utilisés sous PHREEQC

ANNEXE H.1 : Algorithme pour la modélisation de l'essai de lessivage au laboratoire

DATABASE phreeqd.dat *# Base de données nécessaire pour à la modélisation de la diffusion à multiples composants*

SOLUTION 0 *# Eau distillée utilisée pour remplir la cellule de Mariotte, considérée comme de l'eau pure par simplification*

pH 7

SOLUTION 1-20 *# Eau interstitielle présente initialement dans l'échantillon. Composition homogène pour les cellules 1 à 20*

units	mmol/kgw	<i># Unités pour les concentrations ci-dessous</i>	
temp	25	<i># Température ambiante</i>	
pH	7.2		
Na	96.7	<i># Concentrations initiales de l'eau interstitielle pour l'essai 2</i>	
Cl	98.7	K	1.8
Mg	11.2	Ca	3.2
S(6)	0.19	C(4)	13.

TRANSPORT *# Bloc définissant les conditions de transport*

-cells 20 *# L'échantillon est représenté par un assemblage de 20 cellules*

-length 5e-3 *# Chaque cellule a une longueur de 5 mm*

-bcon 3 3 *# Conditions aux frontières de type "flux-flux" (les mouvements d'ions aux frontières sont permis) Idéales pour ce type de modélisation*

-shifts 80 *# Les calculs sont effectués sur 80 itérations, c'est à dire que l'eau est déplacée 80 fois d'une cellule vers la cellule adjacente, donc au total 3 Vp sont recueillis à la sortie de l'échantillon*

-punch 20 *# Les résultats visualisés correspondent à l'eau de sortie de la dernière cellule*

-disp 1e-3 *# Dispersivité des cellules (m)*

-time 1e5 *# temps(s) de stagnation de l'eau à chaque itération (détermine la vitesse d'écoulement)*

-multi_d true 1e-9 0.6 0 1 *# Diffusion à composants multiples avec un coefficient de diffusion de traceur de 1e-9 m²/s (par défaut), une porosité de 60 %, une porosité limite (en dessous de laquelle la diffusion s'arrête) de 0% et un exposant p de 1(dans la relation $D^* = D_e * n^p$)*

[EQUILIBRIUM_PHASES 1 *# Réactions eau-minéraux, analyse de sensibilité*

Calcite	0	0.05	<i># Assemblage de phase en équilibre avec la solution à chaque itération.</i>
Dolomite	0	0.05	<i>Les nombres de droite sont les quantités de matière (en moles) disponibles pour atteindre l'équilibre à chaque itération. Ils reflètent donc la cinétique de réaction d'une phase.</i>
Kaolinite	0	0.05	
K-Feldspar	0	0.05	
Chlorite(14A)	0	0.05	

```

Albite      0  0.01
Illite      0  0.05  ]
EXCHANGE 1      # Échangeur de cation
X    6e-3      # Échanges cationiques possibles à chaque itération. Estimation calculée d'après la
                capacité d'échange cationique (voir calcul en détail ci-après)
-equilibrate 1-20    Équilibre avec les solutions de chaque cellule
USER_GRAPH      # Outil graphique
-headings PV Na Cl K Ca Mg SO4 HCO3      # Trace le graphique des concentrations normalisée (C/Co)
-axis_scale y_axis 0 1.2 0.1      en fonction du volume lessivé.
-axis_scale x_axis 0 4 1      Vp = volume des pores
-axis_titles "Vp" mmol/L
-initial_solutions false
-plot t
-start
10 graph_x (Step_no + 0.5)/cell_no
20 graph_y tot("Na")*1000/96.7, tot("Cl")*1000/98.7,      # C/Co
    tot("K")*1000/1.8, tot("Ca")*1000/4.75, tot("Mg")*1000/11.2, tot("S(6)")*1000/0.19, tot("C(4)")*1000/13.9
-end
END

```

Calcul du nombre de sites d'échanges:

Soit une CEC moyenne de 30 meq/100g. Le volume de chaque cellule de 5 mm de longueur est

$$V = 0.5 \pi \frac{6.9^2}{4} = 18.70 \text{ cm}^3$$

soit, pour une porosité de 60% et une densité des grains relative de 2.71, une masse des solides de 20.27 g ce qui confère un nombre de sites de 6.08e-3 moles par cellule.

ANNEXE H.2 : Algorithme pour la modélisation du lessivage *in situ*

DATABASE phreeqd.dat

SOLUTION 0 *# Eau de pluie*pH 4.2 *# pH de l'eau de pluie*Na 0.18 *# Concentrations de l'eau de pluie*

Cl 0.18

Ca 0.001

Mg 0.008

C(4) 0.018

SOLUTION 1-20 *# Eau interstitielle présente initialement dans l'argile = concentrations hypothétiques de l'eau de la mer Champlain, cellules 1 à 20*

units mmol/kgw

temp 4

pH 7.2

Na 361 Cl 421

K 7.8 Mg 41

Ca 7.9 S(6) 22

C(4) 1.8

END

SOLUTION 21-60 *# Eau interstitielle présente initialement dans le roc*

units mmol/kgw

temp 4

Na 0.87

Cl 0.28 *# Eau de type Ca-HCO₃ dans le roc*

K 0.077

Mg 1.03

Ca 1.12

S(6) 0.41

C(4) 3.26

END

PRINT; -reset true

TRANSPORT

-cells 60

```

-length 1          #Modélisation sur 60 cellules de 1 m
-bcon 3 3
-shifts 30
-punch 1-20        # Résultats des cellules 1 à 20 affichés
-punch_frequency 30 # Impression des résultats après la 30ème itération
-disp 1e-3
-time 1e10
-multi_d true 1e-9 0.6 0.0 1.0

```

USER_GRAPH

```

-headings dist Na Cl K Mg Ca S04 HCO3
-axis_titles "Distance / m" "c / c0"
-axis_scale x_axis 0 30 1
-axis_scale y_axis 0 0.5 0.1
-plot_concentration_vs x
-init false
-start
10 graph_x dist
20 graph_y tot("Na")*1000/361, tot("Cl")*1000/421, tot("K")*1000/7.8, tot("Mg")*1000/41,
tot("Ca")*1000/7.9, tot("S(6)")*1000/22, tot("C(4)")*1000/1.8
-end

```

END